

Hochgefüllte Graphit-Polymer-Compounds für Einsätze im Wärmemanagement



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Gökhan Öztürk, Master of Science

aus Kırklareli (Türkei)

Referent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Korreferent:	PD Dr. G.P. Hellmann
Tag der Einreichung:	22. Mai 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	09. Juli 2012

Darmstadt 2012

D 17

Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn und Herrn Dr. G.P. Hellmann danke ich dafür, dass ich diese Arbeit am Deutschen Kunststoff-Institut durchführen konnte.

Bedanken möchte ich mich besonders bei den Mitgliedern unserer Abteilung Technologie. An erster Stelle stehen hier Guru Geertz, Shilpa Khare, Frank Kunkel, Kai Wassum, Reinhold Damko, Joachim Amberg, Christian Beinert sowie unserem Technikummietarbeiter besonders Harald Dörr und Karl-Heinz Pfleger, mit denen ich viele interessante Diskussionen und auch viel Spaß hatte. Ein Dankeschön geht außerdem an alle meine anderen Kollegen in der Abteilung Analytik, insbesondere Christel Hock, Christoph Brinkmann und Frank Malz.

Der Abteilung Hochleistungspolymere des Deutschen Kunststoff-Instituts möchte ich für die immer freundliche Atmosphäre danken. Besonders möchte ich mich bei Marco Marchegiani und Daniel Ulbricht bedanken. Weiterhin möchte ich meinen HiWis Peter Hilmi Rösch und Williams Etah für die Mitarbeit an meinem Projekt danken.

Natürlich danke ich meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums und der Promotionszeit.

Diese Arbeit wurde von März 2008 bis März 2012
unter Leitung von Prof. M. Rehahn am Deutschen Kunststoff-Institut
in der Abteilung Hochleistungspolymere angefertigt.

Inhalt

1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Graphit	5
2.1 Kohlenstoffprodukte	6
2.2 Naturgraphit	10
2.3 Blähgraphit.....	13
2.4 Graphitfolien.....	14
2.5 Lamellargraphite	16
2.6 Composite des Graphits.....	17
3 Komponenten der Compounds.....	19
3.1 Graphite	19
3.2 Matrixpolymere.....	29
TEIL I: Compounds mit Polyamid 6	37
4 Extrusion	37
4.1 Mikroextruder	37
4.2 Miniextruder: Stränge.....	39
4.3 Miniextruder: Bänder.....	47
4.4 Presse: Dünne Folien.....	49
5 Rheologie	50
5.1 Schmelze-Volumenfließrate MVR	50
5.2 Doppel-Kapillarrheometer	51
6 Spritzguss	55
7 Morphologien	60
7.1 Compounds mit 5 Gew% Graphit.....	61
7.2 Compounds mit 10-15 Gew% Graphit.....	66
7.3 Compounds mit 40-50 Gew% Graphit.....	69
7.4 Löseversuche.....	73
8 Elektrische Leitfähigkeit	76
8.1 Messstand.....	76
8.2 Proben für anisotrope Messungen	79
8.3 Leitfähigkeitsmessungen.....	81

9 Wärmeleitung in Spritzgussplatten	87
9.1 Wärmetransport	87
9.2 Wärmeleitfähigkeit.....	92
9.3 Messverfahren	92
9.4 Wärmeleitzahlen und Leitfähigkeit	94
10 Mechanische Eigenschaften	101
11 Füllgrenze.....	105
10.1 Extrusion	105
10.2 Spritzguss	112
12 Zusammenschau von Teil I	114
Teil II: Compounds mit thermoplastischen Elastomeren	115
13 Synthese von Polymeren.....	116
13.1 Polyacrylate.....	116
13.2 Synthese von Polyamid 12.....	123
13.3 Schmelzeviskosität.....	128
14 Pfcopopolymere	129
14.1 Reaktive Extrusion	130
14.2 Zusammensetzung.....	131
14.3 Modellkinetik	132
14.4 Rheologie	134
14.5 Phasenmorphologien	137
14.6 Phasenübergänge.....	139
14.7 Produkte.....	139
15 Compounds der TPE mit Graphit.....	141
15.1 Extrusion und Spritzguss.....	141
15.2 Rheologie	141
15.3 Morphologien	143
15.4 Gemeinsames Pfropfen und Compoundieren	146
16 Elektrische und Wärmeleitfähigkeit	147
16.1 Elektrische Leitfähigkeit.....	147
16.2 Wärmeleitfähigkeit.....	149

17 Mechanik	152
17.1 Pfropfprodukte ohne Graphit.....	152
17.2 Pfropfprodukte [PEA ₁ PA12 ₃] _{w:1-w} mit Graphit	153
17.3 Graphit mit anderen Pfropfprodukten	155
18 Zusammenschau von Teil II	158
19 Zusammenfassung.....	159
20 Experimente	161
20.1 Chemikalien und Lösungsmittel	161
20.2 Herstellung der Polymeren	162
20.3 Herstellung der Compounds.....	162
20.4 Charakterisierungsmethoden	164
21 Literatur	170
22 Abbildungsverzeichnis	176
23 Tabellenverzeichnis	186

Abkürzungen und Symbole

$[PBA_xPA12_M]_{w:1-w}$	Pfropfprodukte MSA-Gehalt x im PBA (oder PEA), die Molmasse M des PA12 sowie das Gewichtsverhältnis w:1-w der beiden.
μ -CT	Mikro-Computertomographie
AFM	Atomic Force Microscope
AIBN	Azobisisobutyronitril
A_λ	Die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit
c	Konzentration [mol/L]
C_p	spezifische Wärmekapazität [J/gK]
CPU	Der Hauptprozessor (Central Processing Unit)
E	Elastizitätsmodul [Pa]
G	Graphit
G5	Graphit mit mittlere Partikelgröße (d50-Wert) in 5 μ m
G50	Graphit mit mittlere Partikelgröße (d50-Wert) in 50 μ m
Gew. %	Gewichtsprozent
GIM	Graphite Injektion Molding
GJL	Gusseisen mit Lamellengraphit
GJS	Gusseisen mit Kugelgraphit
GJV	Gusseisen mit Vermiculargraphit
HFIB	Hexafluoropropanol
ITO	Indiumzinnoxid
kDa	Kilodalton
L/D	Längen/Durchmesser-Verhältnisse
LM	Lichtmikroskopie
m	Masse [g]
MIM	Metalpulverspritzguss (Metal Injektion Molding)
MSA	Maleinsäureanhydrid
MVR	Schmelze-Volumenfließrate [cm ³ /10min]
n	Mol
\varnothing	Durchmesser [mm]
P	Druck [bar]
p	Perkolationsschwelle
PA12	Polyamid 12

PA12 _M	Polyamid 12 mit der Molmasse M in kDa
PA6	Polyamid 6
PBA	Polybutylacrylat
PBA _x , PEA _x	Polybutyl- oder -ethylacrylat mit x Molprozent MSA
PEA	Polyethylacrylat
PIM	Pulverspritzguss (Powder Injektion Molding)
REM	Rasterelektronenmikroskop
REX	Reaktive Extrusion
S	Styrol
SBS	(Styrol-Butadien-Styrol) Block Copolymer
Sigraflex®	Graphitfolie SGL Group
STM	Rastertunnelmikroskopie
t	Zeit [min]
T	Temperatur [°C]
t _{1/2}	Halbwertszeit [s]
T _g	Glasübergangstemperatur [°C]
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T _m	Schmelzpunkt [°C]
TPE	Thermoplastische Elastomere
V	Volumen
w _G	Graphitanteil in Gewichtsprozent
α	Temperaturleitfähigkeit [mm ² /s]
ε	Dehnung [%]
ε _b	Bruchdehnung [%]
η	Viskosität [Pas]
λ	Wärmeleitfähigkeit, auch Wärmeleitzahl [W/mK]
λ _x	Die Wärmeleitfähigkeit in X-Richtung [W/mK]
λ _z	Die Wärmeleitfähigkeit in Z-Richtung [W/mK]
ρ	Dichte [g/cm ³]
σ	elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
τ	Zugspannung [Pa]
τ _b	Bruchspannung [MPas]

1 Einleitung

In der letzte Dekade ist das Interesse an hochgefüllten Hybridcompounds, die aus einem anorganischen Füllstoff und einem matrixbildenden Polymeren bestehen, enorm gestiegen^[1-10]. Als hochgefüllt werden in der Regel Compounds mit Füllergehalten von > 50 Gew% verstanden. Beide Komponenten wurden inzwischen schon vielfältig variiert.

Als Füller werden Keramiken, Metalle, Oxide, Salze und Kohlenstoffe verwendet, sowohl als Pulver mit geringem (Körner) oder ausgeprägten Aspektverhältnis (Fasern, Lamellen) als auch als Endlofasern und -fasergeweben. Als Matrixpolymere, die auch als Binder bezeichnet werden, werden sowohl Thermoplaste als auch Harze eingesetzt. Die jeweils geringste Ausdehnung der Partikel liegt meistens im Nano- bis Mikrometerbereich. Bei den hochgefüllten Compounds liegen die Füllpartikel sehr dicht und prägen deshalb das Eigenschaftsprofil. Oft wird explizit gewünscht, dass die Compounds den speziellen Eigenschaften der Füllmaterialien möglichst nahe kommen. Diese können sehr verschieden sein, zum Beispiel sind viele Keramiken, Metalle und Fasern hochfest, Keramiken abriebfest, Metalle und Kohlenstoffe elektrisch und wärmeleitend und Zeolithe und Aktivkohlen nanoporös. Die Compounds profitieren aber auch vom Polymeren, das das Gewicht verringert und den Einsatz der preiswerten und vielseitigen Verfahren der Kunststoffverarbeitung und -formgebung erlaubt.

Diese Dissertation befasst sich mit Compounds aus Pulvern von exfolierten oder expandierten Graphiten, den sogenannten Blähgraphiten^[11]. Sie sind intrinsisch ähnlich elektrisch und wärmeleitend wie Metalle und liegen in Form von flächigen Lamellarpartikeln vor. Wenn diese Partikel im Compound parallelisiert vorliegen, entsteht ausgeprägt anisotrope Leitfähigkeit. Von aktuellem Interesse ist vor allem das Potential solcher Compounds im Wärmemanagement, das in vielen Industriebranchen aus technischen und preislichen Gründen ein dringliches Problem geworden ist, zum Beispiel in der Elektronik, im Maschinen- und Apparatebau sowie der Heizungs- und Kühlungstechnik. Wärmemanagement umfasst das Ab- und Umleiten von Wärme von heißen Zonen und die Nivellierung von Temperaturgradienten. Dies ist wichtig, weil viele Apparaturen vom Computer bis zu Fahrzeug-

motoren heute kompakter gebaut werden, weshalb sie sich leichter erhitzen. Vielfach sind Kühler aus Metallen im Einsatz, die allerdings schwer sind und aufwändig gebaut werden müssen, teils in Handarbeit. Als Beispiel zeigt Abb. 1.1a einen strukturierten Metallkühler für Prozessoren. Solche Kühleinheiten werden gebraucht, weil die Funktionsfähigkeit der zunehmend empfindlicheren Hochleistungsprozessoren kritisch von einem wirkungsvollen Überhitzungsschutz abhängt. Von ihm hängen die Verlässlichkeit und Lebensdauer der Computer kritisch ab. Die Prozessoren geben eine thermische Verlustleistung ab, die in Zukunft noch weit über der heute gängigen, schon hohen flächenspezifischen Verlustleistung von 300 W/cm^2 liegen wird^[12]. Als Ersatz bietet sich der viel leichtere Graphit an, der allerdings ebenfalls nur aufwändig verarbeitbar und formbar ist. Deshalb empfehlen sich Graphit-Compounds, die schnell und kostengünstig in vielfältige Formen gebracht werden können (Abb. 1.1b)^[13-14].

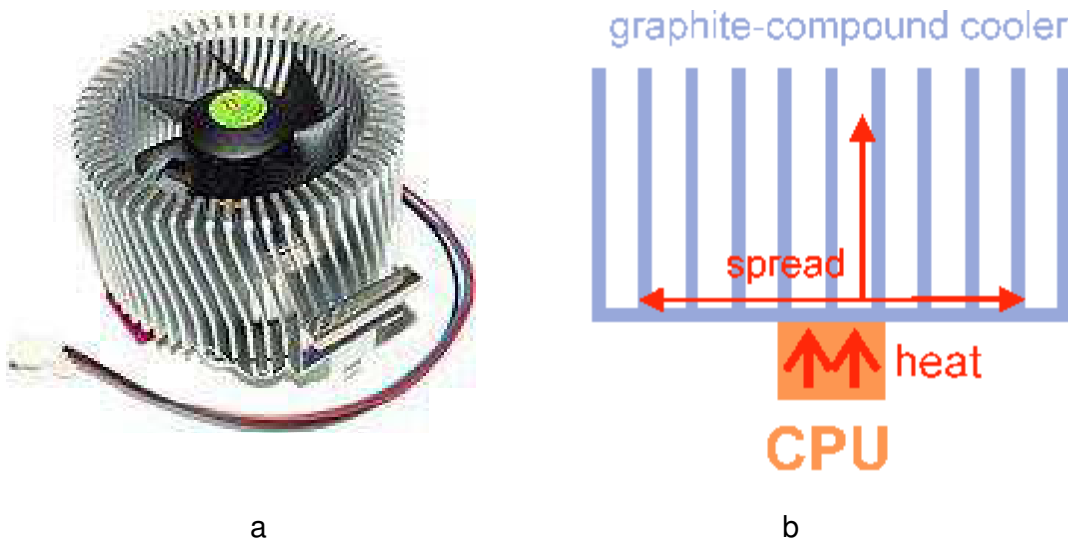


Abb. 1.1 Kühler für Prozessoren (CPU): (a) Konventioneller Rippenkühler aus Metall mit einem Ventilator, (b) anisotrop wärmeleitender Kühler aus einem Compound mit exfoliertem Graphit

In modernen, kompakt gebauten und deshalb tragbaren Hochleistungscomputern müssen nicht nur die Prozessoren, sondern auch die Graphikkarten und Festplatten gekühlt werden. Probleme ergeben sich vor allem bei den Notebooks. In Abb. 1.2 werden eingebaute Ableitersysteme (heat pipes) aus Kupfer gezeigt. Solche aufwändigen und schon wegen des steigenden Metallpreises teureren Kühlsysteme sind nicht mehr zeitgemäß. Sie können durch hochgefüllte Compounds ersetzt werden, deren Entwicklung derzeit intensiv betrieben wird^[15].



Abb. 1.2. Ableitersysteme (heat pipes) in Computern^[16-19]

Diese Arbeit befasst sich speziell mit Compounds aus Lamellengraphiten der Art in Abb. 1.3a. Die 5-500 μm großen Lamellen sind sehr dünn. In hochgefüllten Compounds berühren sie sich, wodurch ein Graphitnetzwerk entsteht (Abb. 1.3b). Dies bringt die einzigartigen Eigenschaften zur Geltung, die der Graphit seinem kristallinen Schichtgitter verdankt, vor allem seine hohe, anisotrope Leitfähigkeit. Diese

befähigt die Compounds zur gerichteten Ableitung von Strom und Wärme. Kühler aus solchen Compounds wirken wegen dieser Anisotropie als Wärmespreizer (heat spreader), die die Wärme schnell von der Quelle fortführen. Sie sind viel leichter als Metallkühler und durch Extrusion und Spritzguss auch leichter produzierbar. Ein Rippenkörper wie in Abb. 1.1b kann zum Beispiel in einem einzigen Schritt gespritzt werden.

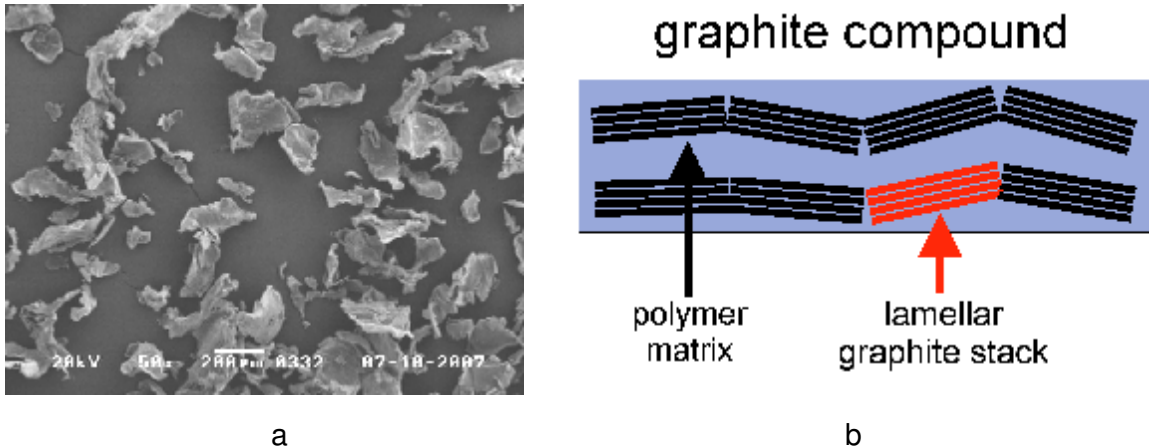


Abb. 1.3. Lamellarpartikel aus Graphit: (a) REM-Aufnahme, (b) anisotrope Einbettung in der Polymermatrix eines Compounds

Die Hauptanforderungen an die in dieser Dissertation beschriebenen hochgefüllten, anisotrop wärmeleitenden Compounds waren erstens gute Dispergierung des Graphits in Extrudaten und Spritzgussprodukten und zweitens gute Zugfestigkeit. Dementsprechend wurden die Komponenten ausgewählt. Erst wurde mit dem zähen Thermoplast Polyamid 6 (PA6) gearbeitet (Teil I, Kap. 4-12), dann mit weichen, hochelastischen thermoplastischen Elastomeren (TPE) aus Polyamid 12 (PA12) und Polybutyl- (PBA) oder Polyethylacrylat (PEA) (Teil II, Kap. 13-18). In beiden Teilen der Dissertation werden die Aspekte der Schmelzeviskosität, der Verarbeitung in Extrudern und Spritzgießmaschinen, der Verteilung und Orientierung des Graphits in den Produkten und ihrer Strom- und Wärmeleitfähigkeit sowie ihrer mechanischen Festigkeit behandelt. Vor diesen beiden Teilen werden die Graphite und die Komponenten diskutiert (Kap. 2, 3):

Diese Arbeiten fanden ihren Niederschlag in zwei Projekten der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF 14724, 16346)^[20].

2 Graphit

In Feststoffen fließen Strom und Wärme über die Systeme der Elektronen und Phononen. Bei den Metallen übernimmt das Elektronengas den Transport beider. Bei Stromisolatoren, bei denen die Elektronen fixiert sind, wird die Wärme vom Phononengas transportiert. Beispiele für sehr gute Strom- und Wärmeleiter sind die Edelmetalle. Beispiele für wärmeleitende Isolatoren sind Diamant und Bornitrid.

Den Standardpolymeren fehlen sowohl die beweglichen Elektronen, als auch die hochaktiven Phononen kristalliner Isolatoren. Sie werden deshalb im großen Maßstab als Isolatoren und Dämmmittel eingesetzt. Nur einige wenige Spezialpolymere mit konjugierten Aromaten sind stromleitend. Sie werden in der modernen Mikroelektronik eingesetzt^[21-22]. Die per se nicht leitfähigen Standardpolymere werden aber zuweilen leitend ausgerüstet. Dazu werden sie mit leitenden Füllern compoundingiert, häufig mit Pulvern aus Kohlenstoffprodukten. Zwei Klassen solcher Compounds sind von großem Interesse:

- *schwach leitende Compounds:* Polymere mit Mindestmengen leitender Pulver sind antistatisch oder sogar explosionssicher und können zudem elektromagnetische Felder abschirmen. Als Füller dienen oft Nanorußpulver. Die Verarbeitungstechnik und das Eigenschaftsprofil der Polymeren sollen bei diesen Compounds möglichst unverändert bleiben.
- *stark leitende Compounds:* Polymere mit leitenden Pulvern in Höchstmengen sollen dagegen die Eigenschaften der Füller aufweisen, dabei aber immer noch polymertypisch verarbeitbar sein, vor allem mit dem Verfahren des Pulverspritzguss (Powder Injection Molding, PIM). Bisher herrscht das Verfahren des Metallpulverspritzguss (MIM) vor, zunehmend wird aber auch Graphit eingesetzt. GIM-Compounds sind Thema dieser Dissertation. Sie leiten ähnlich gut wie MIM-Compounds, im Gegensatz zu diesen aber anisotrop. PIM-Compounds werden oft noch weiter verarbeitet: Das Polymer wird ausgebrannt, worauf nach Sintern Produkte des jeweiligen Füllers zurückbleiben.

Kohlenstoffe setzen sich zunehmend gegen Metalle durch, weil sie leichter und in Pulverform preiswerter sind.

2.1 Kohlenstoffprodukte

Produkte, die überwiegend aus elementarem Kohlenstoff bestehen, kommen entweder in der Natur vor oder werden durch Verkohlen von Kohlenwasserstoffen gewonnen. Der Stammbaum ist in Abb. 2.1 dargestellt. Der rote Pfad führt zu den Nanographiten dieser Arbeit. Die Naturprodukte entstanden im tektonisch aktiven Zeitalter des Karbons in riesigen Sedimenten aus Pflanzen durch Sedimentation unter höchstem Druck, meistens als mehr oder weniger gestörter Graphit und nur äußerst selten als Diamant. Die Syntheseprodukte entstehen aus Ölen oder Polymeren durch Carbonisieren ähnlich wie bei Waldbränden.

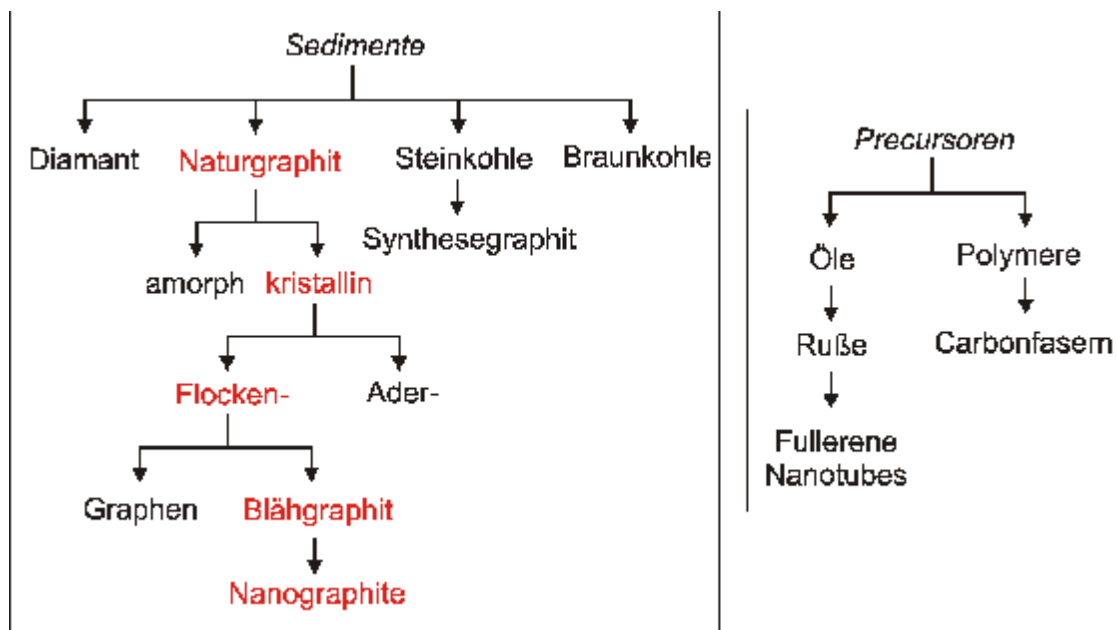


Abb. 2.1. Stammbaum der Kohlenstoffprodukte

Im Diamant sind die Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Dieses Gitter bildet sich nur selten und unter extremsten Bedingungen, dann aber zuweilen als Einkristalle, die zu den teuersten Edelsteinen zählen. Viel leichter entsteht das etwas weniger stabile Graphitgitter, in dem die sp^2 -hybridisierten Atome hochanellierte, aromatische Monolagen aufbauen, die *Graphene*, die aufeinander gestapelt sind (Abb. 2.2). Die großen Kohlenstoffprodukte unterscheiden sich vor allem in der Güte dieses Gitters.

Im *Naturgraphit*, genauer dem hochkristallinen Naturgraphit, ist das Gitter großflächig ausgebildet^[23]. Im sogenannten amorphen Naturgraphit herrscht die Graphitordnung dagegen nur in sehr kleinen Mikrokristallen vor^[24-27] und in den Rußen in noch winzigeren Kristallinen. Diese geringe Ordnung findet sich auch in den Kohlen, die neben dem Kohlenstoff auch noch merkliche Anteile an Fremdgestein enthalten. Aus der Steinkohle kann jedoch über den Koks Synthesegraphit gewonnen werden, der ebenso hochkristallin ist wie der Naturgraphit^[28-29].

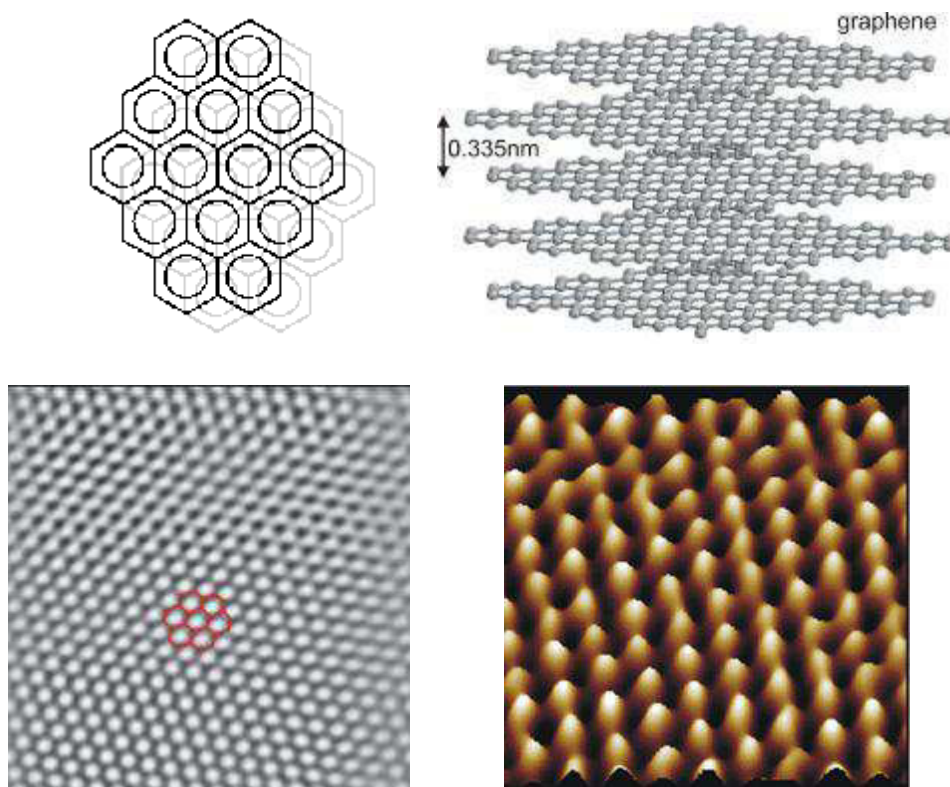


Abb. 2.2. Anisotropes Schichtgitter des Graphits: Formeln des Graphens und des Graphitgitters sowie STM- und AFM- Aufnahmen von Graphenen

Das spezielle Kristallgitter verleiht dem Graphit einzigartige Eigenschaften^[30-32]. Trotz seines Aufbaus aus Graphenen ist er nicht besonders hart und fest, weil die Graphene im Graphitgitter nicht kovalent, sondern nur über Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Deshalb gleiten sie leicht voneinander ab, ein Effekt, der als Supergleitfähigkeit bezeichnet wird. Die extreme Anisotropie des Gitters macht sich auch der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit bemerkbar. Beide sind im Graphit senkrecht zu den Graphenen viel niedriger als in der Graphenfläche^[33].

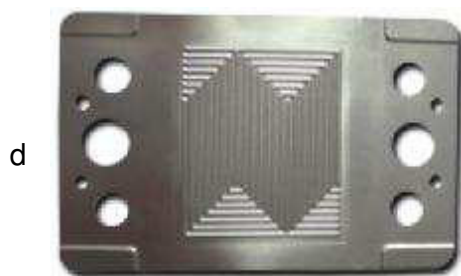


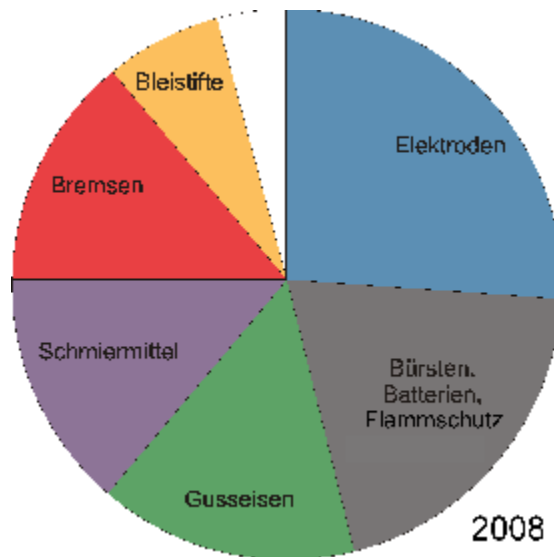
Abb. 2.3. Produkte aus Graphit

Zum Eigenschaftsprofil des Graphits gehört außer der Leitfähigkeit noch eine extreme Hitze- und Korrosionsbeständigkeit. Mit diesem Profil ist der Graphit sehr vielseitig verwendbar. Er wird eingesetzt:

- wegen seiner Supergleitfähigkeit in Bleistiftminen, Bremsen, Gleitlagern und Dichtungen (Abb. 2.3a) sowie Hochtemperatur-Schmier- und Trennmitteln^[34],
- wegen seiner Wärmeleitfähigkeit verbunden mit Wärme- und Medienbeständigkeit als Behälter für Metallschmelzen und Ofenauskleidungen (Abb. 2.3b), wobei der Graphit auch als Aufkohlungsmittel die Metalle verbessert,
- wegen seiner elektrischen Leitfähigkeit verbunden mit der Wärmeleitfähigkeit als Elektroden in riesigem Format im Lichtbogenverfahren zum Recycling von Stahlschrott (Abb. 2.3c)^[35-36] und als Bürsten in elektrischen Schleifkontakten im Elektromotor,
- wegen seiner elektrischen Leitfähigkeit verbunden mit seiner relativ geringen Dichte als Metallersatz, neuerdings zum Beispiel in Bipolarplatten für Brennstoffzellen (Abb. 2.3d)^[37-39] und
- wegen seines Neutroneneinfangquerschnitts als Moderatoren in Kernkraftwerken (Abb. 2.3e).

Die Märkte sind in Abb. 2.4 dargestellt.

Abb. 2.4.
Marktsegmente
des Graphits^[40]



In Abb. 2.1 sind auch noch die molekularen Formen des Kohlenstoffs verzeichnet, die bisher jedoch nur winzige Nischen besetzen: Aus dem Naturgraphit können ein-

zelne Graphene isoliert werden^[41] und aus Rußen die kugeligen Fullerenen und zylindrische Nanotubes. Das Graphen ist ein 2D-Supermolekül aus perfekt anellierten Benzolringen. Mit einem Elastizitätsmodul von $E \cong 1 \text{ TPa}$ und einer Festigkeit von $\tau \cong 100 \text{ GPa}$ zählt es zu den härtesten und festesten Feststoffen überhaupt und erreicht mit diesen Werten beinahe den Diamant^[42-43]. Wegen seines π -Elektronensystems leitet es mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma \cong 10^4 \text{ S/cm}$ metallisch wie Kupfer^[44-45] und wegen seiner ebenfalls schnellen Phononen die Wärme mit einer Leitfähigkeit um $\lambda \cong 400 \text{ W/mK}$ sogar besser als Metalle^[46-48]. Graphene sind transparent, weshalb sie sich als ITO-Ersatz für Displays anbieten. Ihrem Erfolg steht aber noch ihre äußerst aufwändige Präparation über das Graphitoxid entgegen.

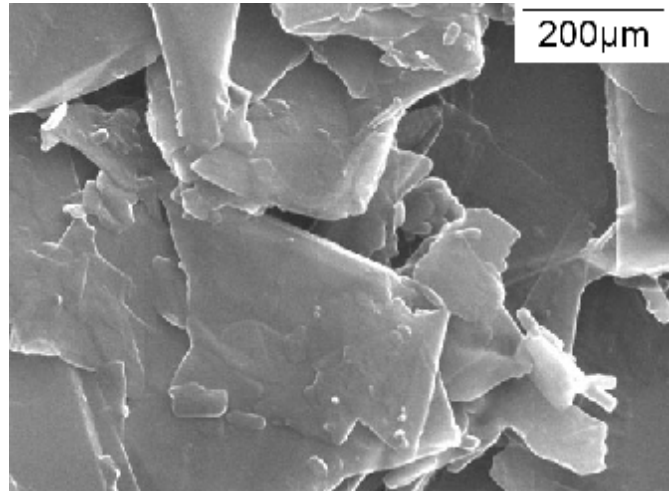
2.2 Naturgraphit

Unter den hochreinen Kohlenstoffprodukten, die summarisch als *Graphite* bezeichnet werden, ist der Naturgraphit marktbeherrschend. Er wird vor allem in China, Korea, Indien, Brasilien und in kleinem Maßstab auch in Süddeutschland mit einer Weltproduktion von ungefähr 1 Mto/a abgebaut, als Flocken- (flake) und Adergraphit (vein). Der seltene, hochreine Adergraphit, der nur in Sri Lanka vorkommt, kann ähnlich wie Steinkohle abgebaut werden (Abb. 2.5). Der viel häufigere Flockengraphit ist dagegen stets mit viel Gestein vermennt und muss aus diesem durch Flotation isoliert werden. Dabei fällt er in submillimetergroßen Flocken an (Abb. 2.6), die oft gezielt wieder versintert werden (Abb. 2.3)^[49-50].



Abb. 2.5. Schollen des Adergraphits

Abb. 2.6.
Körner des Flockengraphit^[51]



Einige technische Kennwerte des reinen Graphits sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Tab. 2.1. Kenndaten von reinem Graphit (Monokristall)^[52-53]

Sublimationspunkt		3750 °C
Dichte		2.26 g/cm ³
thermische Ausdehnung		0.7x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Stromleitfähigkeit σ_G	parallel	2.6x10 ⁴ S/cm
	senkrecht	2.6
	Anisotropie	10 ⁴
Wärmeleitfähigkeit ^[42] λ_G	parallel	1500 W/mK
	senkrecht	5
	Anisotropie	300
E-Modul ^[42]	parallel	1000 GPa
	senkrecht	36
	Anisotropie	30
Biegefestigkeit		10 MPa

Flocken des Naturgraphits können der in Abb. 2.7 dargestellten Sequenz von Interkalation, Exfolierung, Walzen und Mahlen in Abb. 2.7 unterworfen werden^[54-57]. Der Ablauf wird im Folgenden erläutert. Seine wichtigsten Stationen sind in Abb. 2.8 skizziert: Das Kristallgitter im Naturgraphit wird zunächst chemisch zu Expandaten exfoliert, wobei der sogenannte Blähgraphit entsteht (Abb. 2.7a-c, Abb. 2.8a). Dieser wird dann mechanisch durch Mahlen wieder zerrissen (Abb. 2.7d-f, Abb. 2.8b).



Abb. 2.7. Naturgraphit und Folgeprodukte: (a) Naturgraphit, (b) Interkalationssalz, (c) Expandat, (d) geschnitzelte Graphitfolie und (e, f) daraus gemahlene Pulver verschiedener Korngröße

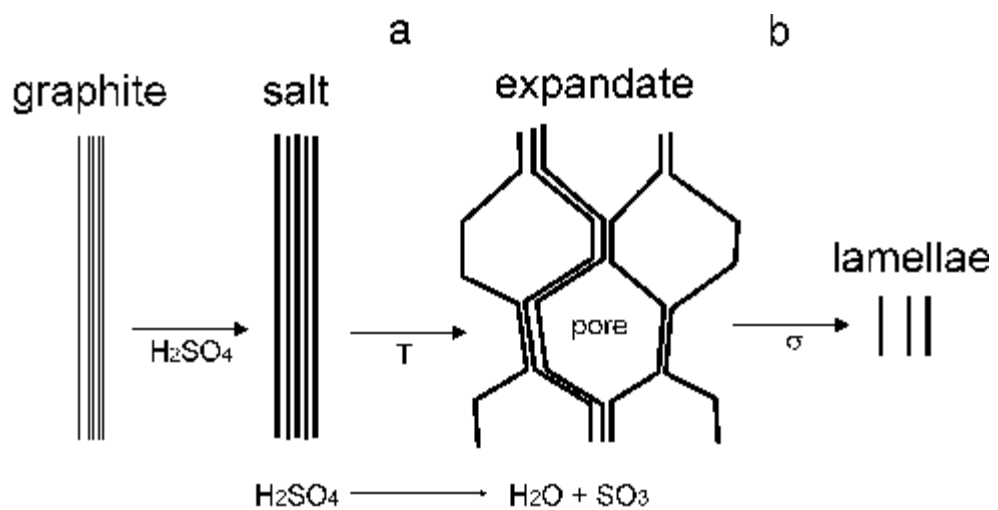


Abb. 2.8. Prozesse mit Naturgraphit: (a) thermische (T) Exfolierung, (b) Zerreißen unter mechanischer Spannung (σ) beim Mahlen

2.3 Blähgraphit

Der Naturgraphit wird erst in ein Salzprodukt verwandelt, das dann aufgebläht wird.

2.3.1 Interkalation

Die Graphene des Graphitgitters können mit vielen Molekülen interkaliert werden^[58-61]. In der Praxis wird meistens ein Schwefel-Salpetersäure-Gemisch bei ungefähr 100°C verwendet. In Abb. 2.9 ist dargestellt, wie Schwefelsäure zwischen Graphenstapel eindringt und dort zwischen sogenannten Galerien ein Sulfatsalz bildet.

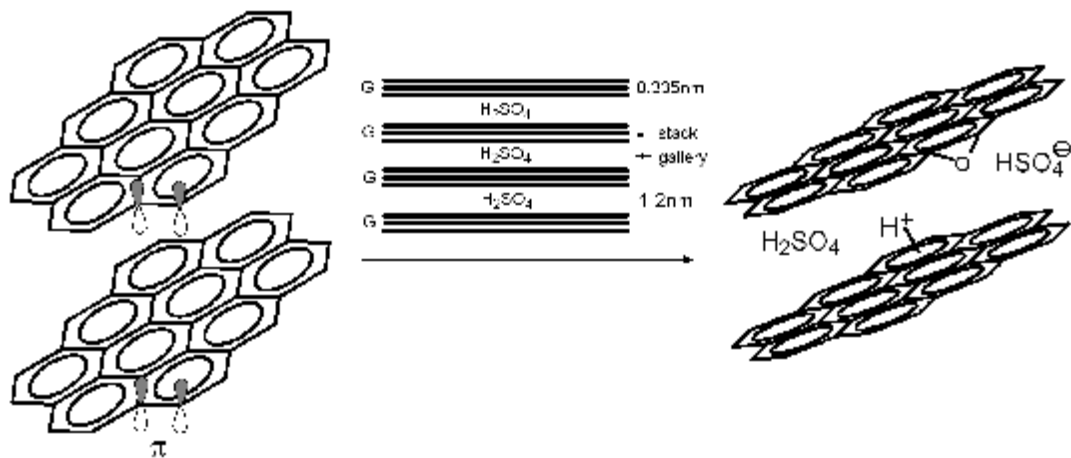


Abb. 2.9. Interkalation: Einschub von Schwefelsäure zwischen Graphenstapeln in Galerien G

2.3.2 Exfolierung

Wenn dieses Graphitsalz gründlich mit Wasser gespült und danach sekundenschnell auf 700-1000 °C erhitzt wird, zersetzt sich die Säure zu Gasen, die zwischen den Galerien mikrometergroße, fast geschlossene Poren aufreißen. Diese blähen den Graphit auf. So entstehen aus den Originalflocken weiche, hochporöse Expandate. Die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme in Abb. 2.10a erklärt, warum diese Partikel *Würmchen* genannt werden. Ihre Innenstruktur zeichnet sich durch eine Akkordeonstruktur aus (Abb. 2.10b). Die federleichten Expandate mit Dichten

von weniger als 0.01 kg/L werden als *exfolierter Graphit* oder *Blähgraphit* bezeichnet. Ihre interne Zellenstruktur ist den lokalen Explosionen der Säure in den Galerien nach Abb. 2.9 zuzuschreiben. Die lamellaren Zellwände sind nur 10-50 nm dick, entsprechend Stapeln von 30-150 Graphenen^[62-70].

Der Blähgraphit hat sich als Adsorbens von Ölteppichen^[71] und als poröser Leiter in Latentspeichern bewährt^[72]. Bedeutender ist aber, dass er bei hohen Temperaturen zu Folien ausgewalzt werden kann^[73-76].

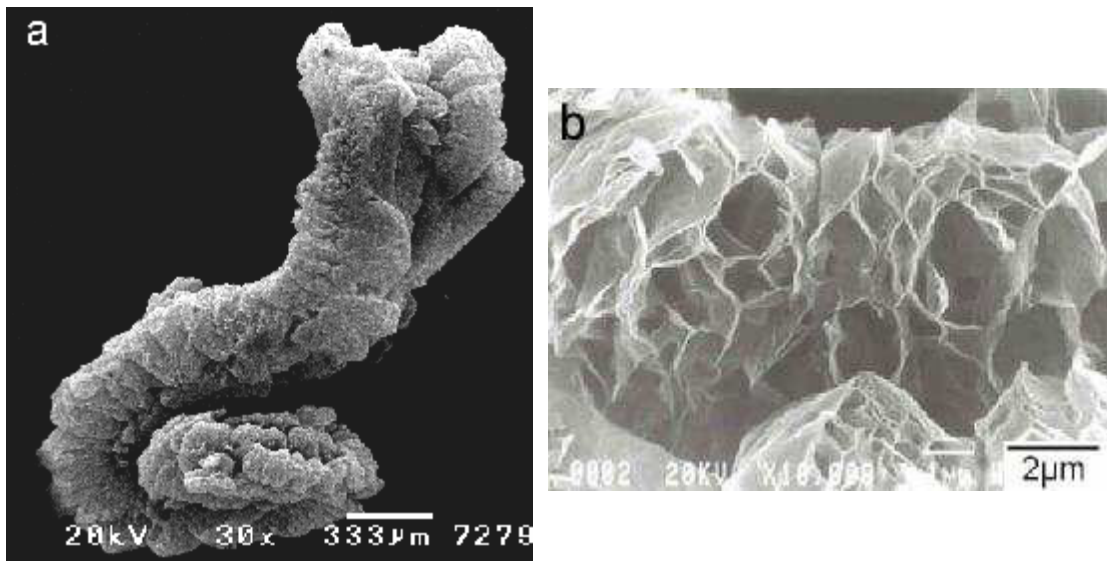


Abb. 2.10. REM-Bilder eines Expandatpartikels, sogenannte Würmchen:
(a) Gesamtpartikel, (b) geschlossenzellige Porenstruktur^[77]

2.4 Graphitfolien

Das Walzverfahren des Blähgraphits wurde von Graftech Inc. (Grafoil[®], USA) entwickelt, ursprünglich zur Herstellung von Hochtemperaturdichtungen und für Flamm-schutzschichten^[78]. Eine typische kommerzielle Folie, Sigraflex (SGL Group)^[79], ist in Abb. 2.11 abgebildet. Diese Folien sind recht biegsam, aber kaum zugfest. Beim Walzen sind für die Verdichtung Drücke bis zu 200 MPa (2 kbar) notwendig und werden die Poren der exfolierten Würmchen zusammengepresst. Es verbleibt aber eine nennenswerte Porosität zurück. Mehr als die Hälfte des Folienvolumens stellen die Poren. Entscheidend für die Eigenschaften der Graphitfolien ist, dass die Graphene beim Exfolieren und Walzen kaum verkürzt werden, so dass die Folie von

langen, parallelisierten Graphitschichten durchzogen ist. Die Güte des Graphitgitters kann noch durch einen Glühprozess perfektioniert werden.

Wichtige Eigenschaften der Sigraflex-Folie sind in Tab. 2.2 zusammengestellt. Sie weist in der Folienfläche eine metallische Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur um 100-200 W/mK auf, quer dazu aber nur ≈ 5 W/mK. Daraus ergibt sich eine enorme Anisotropie von 20-40. Solche Graphitfolien haben sich in der Elektronik schon als Wärmespreizer in Speichermodulen mit mehreren Chips bewährt, in denen sie lokale Überhitzungen ausgleichen^[80].

Abb. 2.11.
Graphitfolie
Sigraflex® F02012Z
(SGL Group)



Das Herstellungsverfahren durch aufwändiges Walzen ist ein Nachteil. Ein weiterer ist, dass Blähgraphit nur zu Folien geformt werden kann. Profile und Formkörper sind nicht herstellbar. Durch nachträgliches Tränken der porösen Folien mit Harzen sind zwar schon Infiltrationscompounds hergestellt worden^[81], aber auch bei diesen bleibt die flächige Folienform erhalten. Ein expliziter Vorteil von Graphit-Polymer-Compounds liegt eben darin, dass aus ihnen auch profilierte Formkörper hergestellt werden können.

Tab. 2.2. Eigenschaften der Sigraflex-Folie (SGL Group)^[80]

Dichte		0,9 kg/L
Porosität		60 Vol%
Temperaturfestigkeit	in Luft unter Schutzgas	400 °C > 3000 °C
Elektrische Leitfähigkeit	parallel senkrecht Anisotropie	1100 S/cm 15 S/cm 70
Wärmeleitfähigkeit	parallel senkrecht Anisotropie	150 W/mK 5 W/mK 30
Spezifische Wärme		0.7 kJ/gK
Wärmeausdehnungskoeffizient	parallel senkrecht	1×10^{-6} /K 30×10^{-6} /K
Reißdehnung		1 %
Zugfestigkeit		4 MPa

2.5 Lamellargraphite

Um Pulver zu erhalten, die sich für Composite eignen, werden Graphitfolien in einem weiteren Verfahrensschritt vermahlen. Beim Mahlen des Expandats oder der Graphitfolie werden die Würmchen zu kurzen Graphitlamellen zerrissen. In der Praxis wird meistens die Graphitfolie erst geschnitzelt (Abb. 2.7d) und dann auf verschiedene Korngrößen vermahlen (Abb. 2.7e,f)^[74]. In Abb. 2.12 werden als Beispiele gröbere und feinere Lamellarpartikel in REM-Aufnahmen gezeigt. Sie werden in Kap. 3 im Detail charakterisiert.

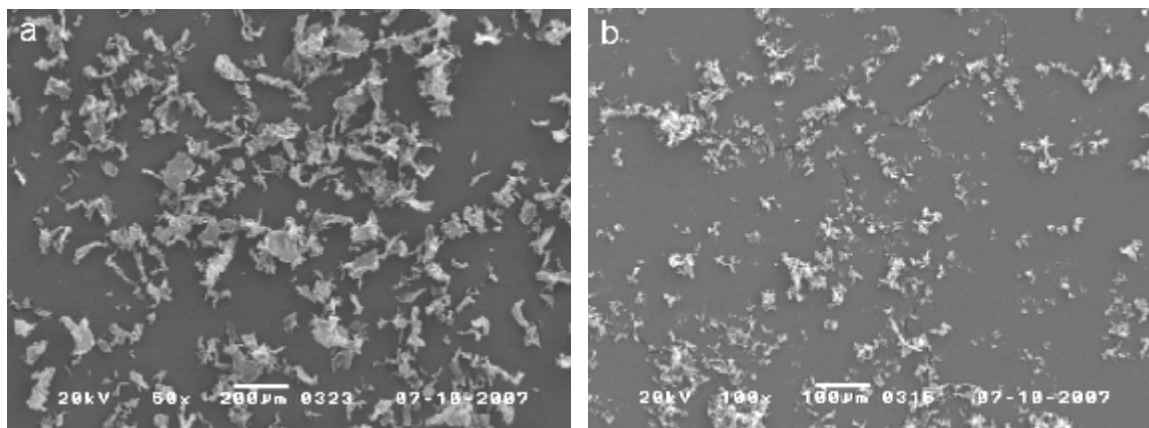


Abb. 2.12. REM-Bilder: Lamellargraphit aus der Graphitfolie, mittlere Korngröße (a) 50 μm (G50), (b) 5 μm (G5)

2.6 Composite des Graphits

Anorganische Legierungen und Composite des Kohlenstoffs haben eine tausend-jährige Tradition, vor allem solche mit Eisen. Roheisen enthält nämlich herstellungsbedingt über 4 Gew% Kohlenstoff. Beim Stahl wird dieser Gehalt auf unter 2 Gew% gesenkt, wobei sich der Kohlenstoff in Eisencarbid Fe_3C umwandelt. Das Gusseisen, das 2-4 Gew% Kohlenstoff enthält, stellt dagegen ein echtes Eisen-Graphit-Composit dar. Der Graphit bildet in ihm dispergierte Phasen (Abb. 2.13), entweder Lamellen (Grauguss) oder Kugeln (Thermoguss) oder Mischformen (Vermicularguss).

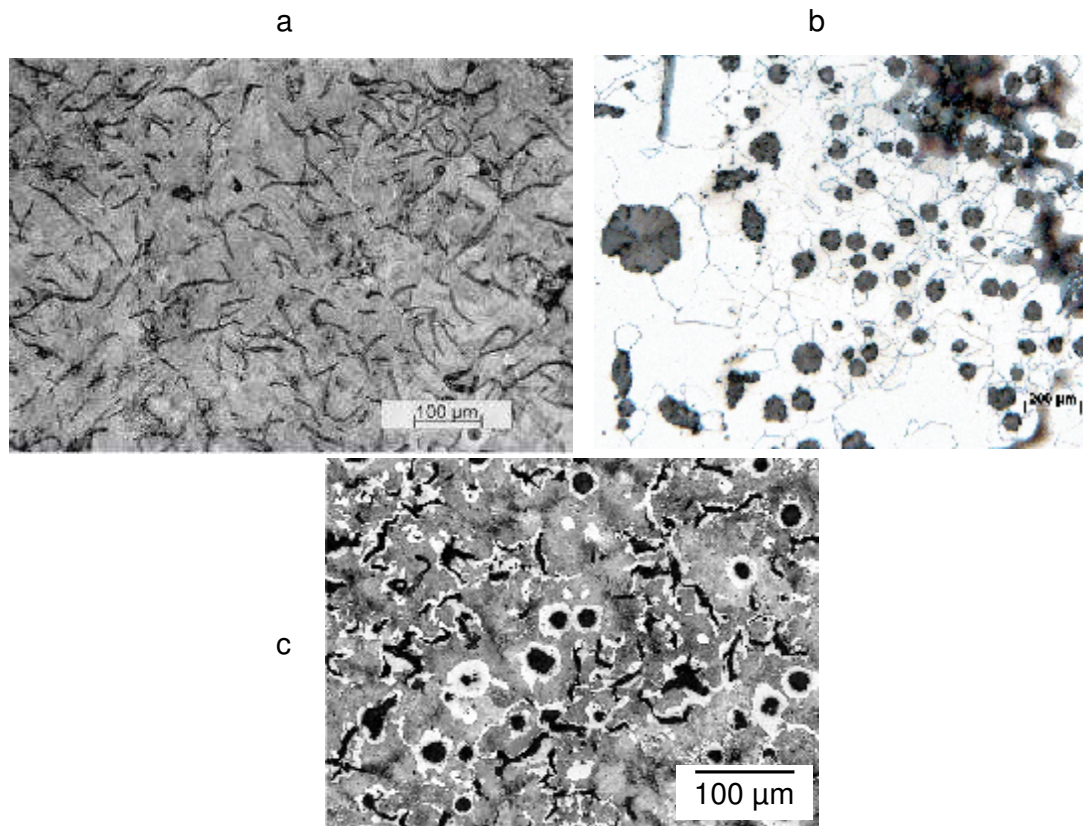


Abb. 2.13. Gusseisen (a) mit Lamellengraphit (GJL), (b) mit Kugelgraphit (GJS), (c) mit Vermiculargraphit (GJV)^[82]

Der Trend zum konstruktiven Leichtbau hat zur Entwicklung von faserverstärkten Compositen geführt. Gerade Composite mit hohen Anteilen an graphitisierten Kohlefasern (Abb. 2.14), die in der Regel in Form von Gelegen oder Geweben in eine Polymermatrix eingebracht werden, zeigen ihre Vorteile gegenüber Formteilen aus

Metall oder Aluminium in der deutlichen Gewichtsreduktion bei vergleichbarer mechanischer Festigkeit. Zu diesen traten in den letzten Jahren auch die Composite mit Graphitpulvern, in denen der Graphit im Kunststoff ähnlich wie in den Eisenlegierungen in Abb. 2.13 dispergiert ist, allerdings in viel höheren Anteilen.

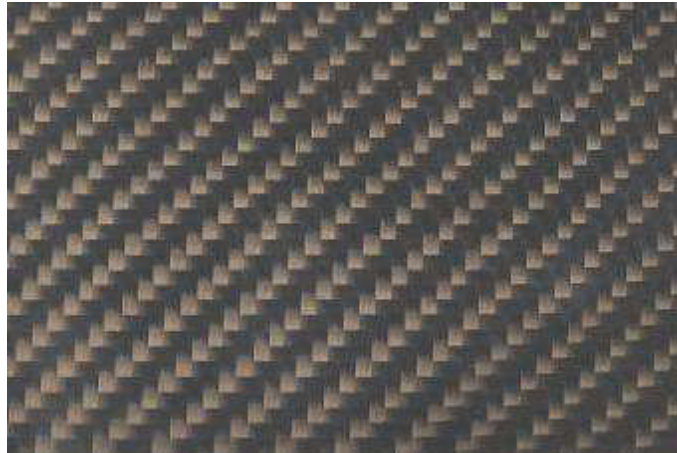


Abb. 2.14. Kohlefasergewebe

3 Komponenten der Compounds

Bei der Wahl der Komponenten war in dieser Dissertation vor allem die Größe und Anisotropie der Graphitflocken, die Viskosität der Polymeren und die chemische Verträglichkeit dieser beiden Komponenten sowie die mechanische Festigkeit der Compounds zu beachten.

3.1 Graphite

Graphitprodukte der Typen in Abb. 2.7 wurden von der SGL Group bezogen. Sie wurden aus einem immer gleichen Naturgraphit aus China hergestellt.

3.1.1 Naturgraphit

Der Naturgraphit bestand bei breiter Verteilung aus lateral 0.5-1 mm großen Flocken.

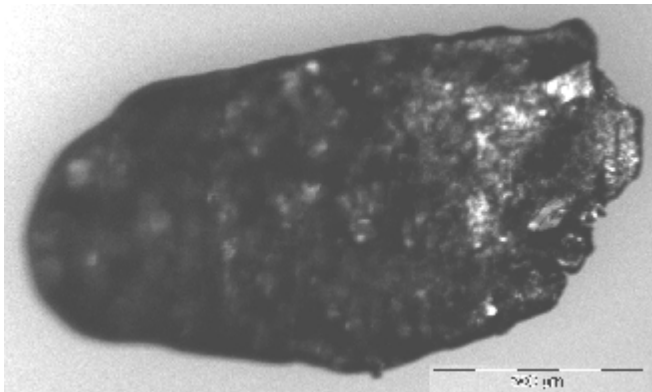
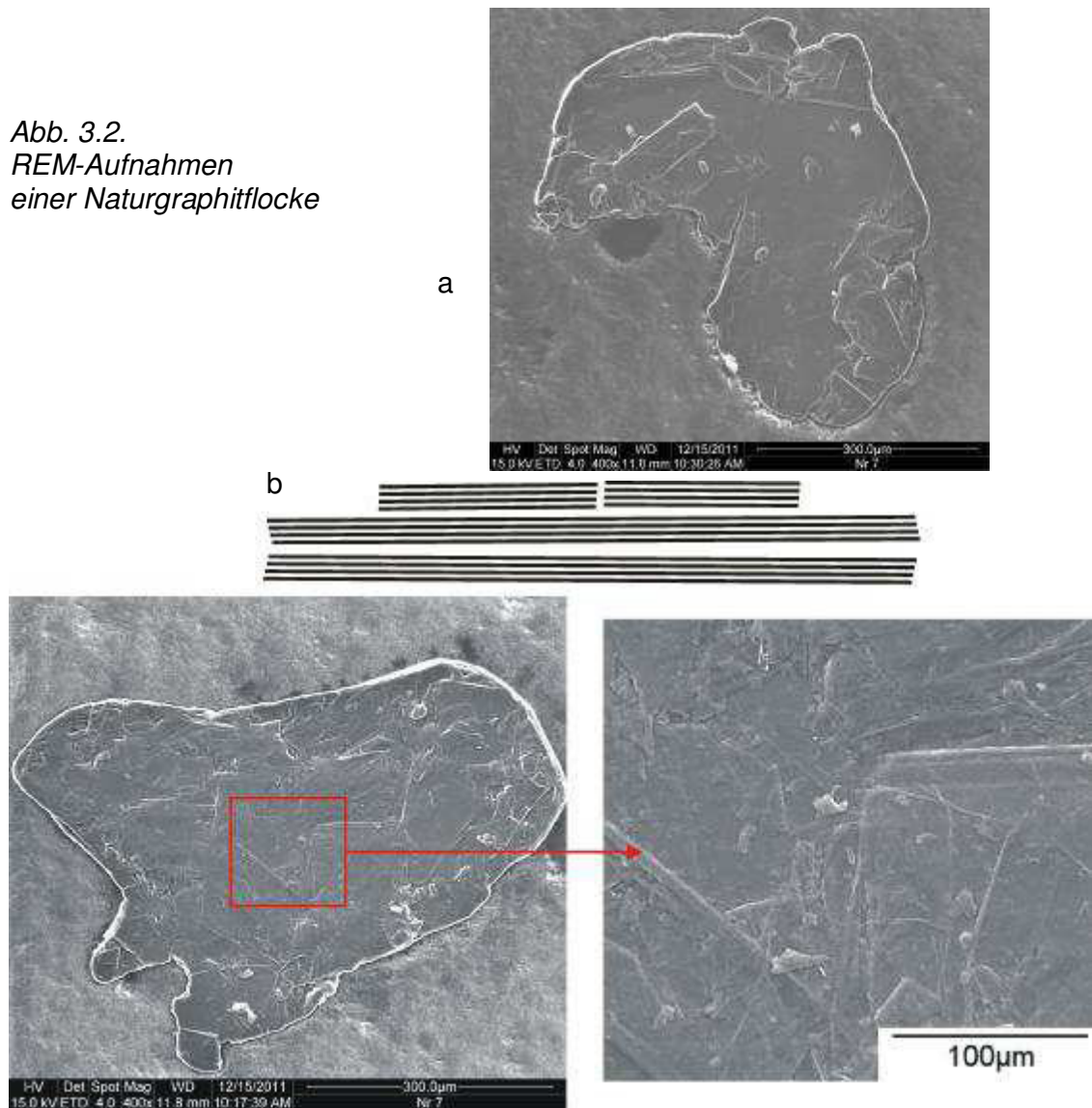


Abb. 3.1.
LM-Aufnahmen einer Naturgraphitflocke

In Abb. 3.1 werden LM- und in Abb. 3.2 REM-Aufnahmen von Flocken gezeigt. In den REM-Aufnahmen ist eine glatte, ebene Form der Flocken zu sehen. Ihre Oberfläche ist von einem einzigen, durchgängigen Graphen überzogen. Offenbar ist dieses Graphen ebenso groß wie die Flocke selbst. Die Oberfläche in Abb. 3.2 wird nur von wenigen kleineren Aufwachsungen gestört. In Schichtenrichtung sind die Flocken somit 2D-Einkristalle. Ob sie allerdings auch in Dickenrichtung hochkristallin sind, ist sehr zweifelhaft. Bilder der Flockenkanten wie in Abb. 3.3 waren leider nicht konklusiv. Sie scheinen aber anzudeuten, dass die Flocken in der Dickenrichtung nicht aus Einkristallen des Graphits bestehen, sondern aus aufeinander gestapelten Graphitgalerien, die in Abb. 3.2b angedeutet sind.

*Abb. 3.2.
REM-Aufnahmen
einer Naturgraphitflocke*



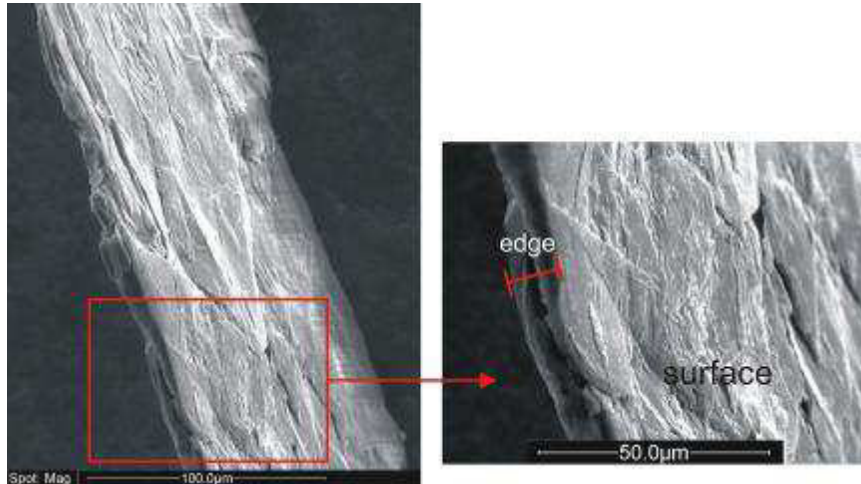


Abb. 3.3. REM-Aufnahme der Kante einer Naturgraphitflocke

3.1.2 Salz und Würmchen

Die Flocken des Naturgraphits werden bei $\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid interkaliert, wobei sie ihre Form nicht verändern (Abb. 3.4a). Die Salz flocken, die mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{HSO}_4 \times 2.5\text{H}_2\text{SO}_4$ ein Graphit-hydrogensulfat darstellen, wurden dann sekundenschnell mit einer Gasflamme auf $\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt^[83], wo der Gasdruck die Graphitgalerien auseinander sprengt, so dass die Würmchen entstehen. Wie Abb. 3.4b belegt, werden die Flocken bei dieser Expansion fast nur in die Dickenrichtung aufgebläht. Ihre laterale Größe bleibt praktisch gleich. Die Dicke nimmt von $\approx 15\text{ }\mu\text{m}$ auf $\approx 400\text{ }\mu\text{m}$ zu, entsprechend einem Expansionsgrad von 27. Die Schüttdichten liegen bei 0.6 kg/L für den Naturgraphit und 0.024 kg/L für die Würmchen, was den Expansionsgrad bestätigt.

Das Würmchen in Abb. 3.4b wirkt kompakt, ist aber hochporös und besteht außen (Abb. 3.5a) und innen (Abb. 3.5b), wie schon in Abb. 2.10b demonstriert wurde, nur aus extrem filigranen Wänden. Poren von 10-100 μm werden beobachtet, voneinander getrennt von Lamellen der Dicke 0.1-1 μm .

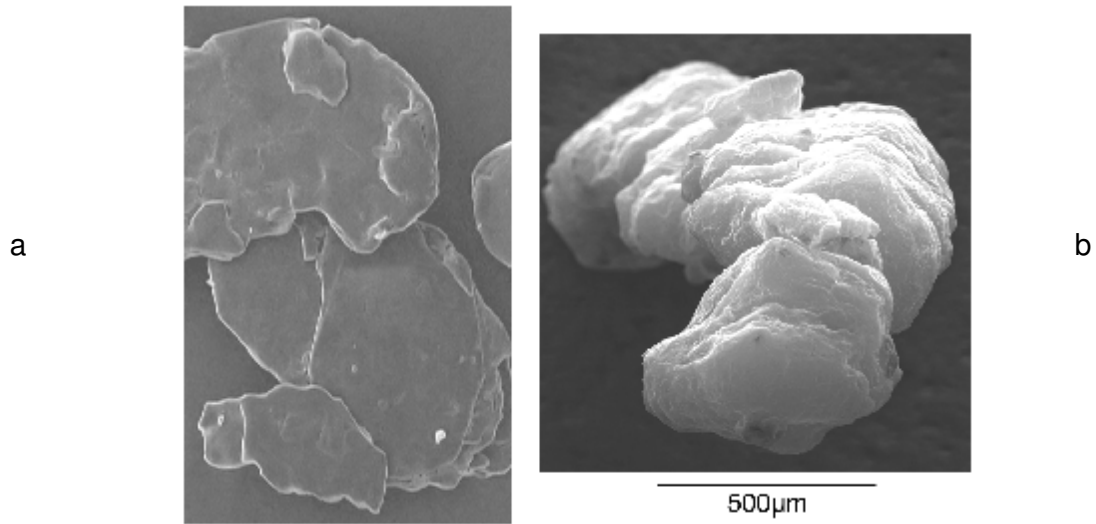


Abb. 3.4. REM-Aufnahmen: (a) Naturgraphitflocke, (b) Würmchen daraus

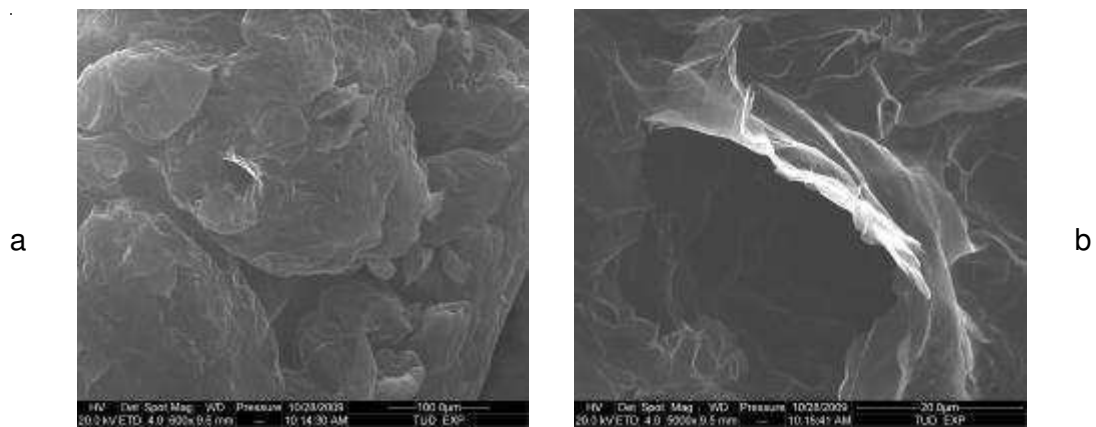


Abb. 3.5. REM-Aufnahmen eines Würmchens: (a) Oberfläche (b) Kante

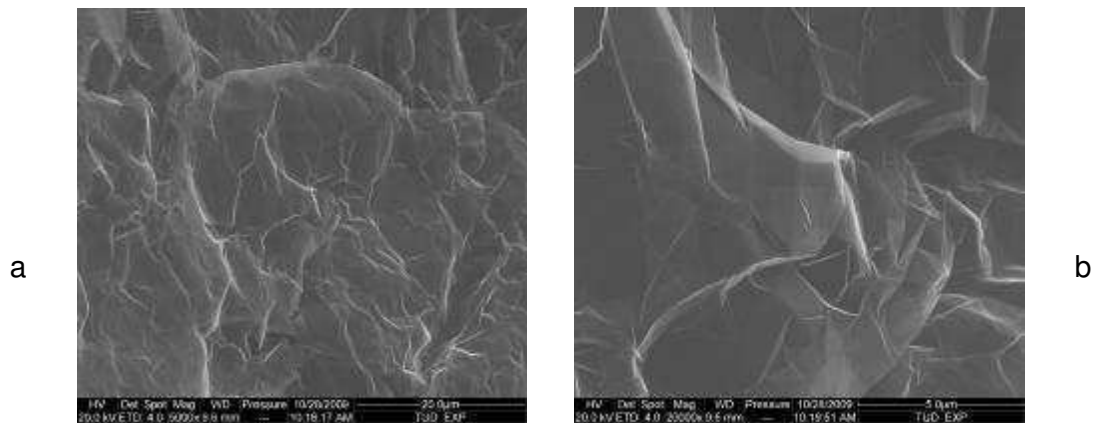


Abb. 3.6. Würmchen: (a) geschlossenzellige Porenstruktur (b) Lamellen

Die Würmchen wurden mit der Mikro-Computertomographie (μ -CT) durchleuchtet, einem Verfahren der Transmissionsröntgenmikroskopie (1174, Skyscan). Bei der μ -CT wird die Probe mit Röntgenstrahlen durchstrahlt, die auf dem Detektor den Dichtekontrast in einem Querschnitt der Probe abbilden. Solche Bilder werden durch mehrfaches Drehen der Probe in verschiedenen Winkeln aufgenommen und im Computer zu einem 2D-Bild des Querschnitts mit einer Auflösung bis zu 2 μ m zusammengesetzt. Die aufgenommenen Bilder werden durch rechnergeschützte Rekonstruktion (Radon-Transformation) in eine volumetrische Darstellung der Probe überführt, so dass am Ende ihre 3D-Struktur vorliegt, als Bilderfolge, die in einem Film betrachtet werden kann.

Die μ -CT spricht ganz besonders auf starke Dichtekontraste, wie zum Beispiel Poren an, weshalb sie die Methode der Wahl zu sein schien, die interne Struktur der Würmchen abzubilden. Auf den ausgewählten Bildern in Abb. 3.7 sind die Lamellenwände durchaus erkennbar. Man sieht, wie die Poren auftauchen und wieder verschwinden. Die Graphitwände heben sich aber, weil sie so dünn sind, leider nur so schwach, dass die Bilder keine Detailinformation lieferten.

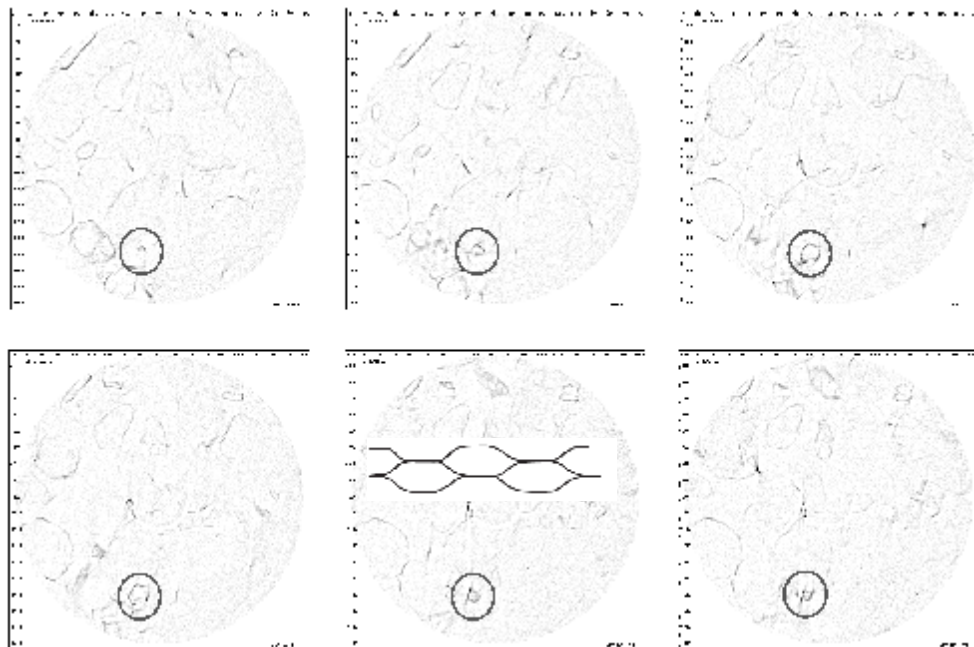


Abb. 3.7. μ -CT-Bilder konsekutiver Querschnitte eines Würmchens, das Erscheinen und wieder verschwinden einer Pore ist gekennzeichnet

3.1.3 Graphitfolie

Beim Verpressen der Würmchen entsteht die kohärente Folie mit glatter Oberfläche in Abb. 2.11. In Abb. 3.8 sieht man die Kante einer Bruchstelle. In den Vergrößerungen sind die feinen Lamellen erkennbar, sie sind aber zu größeren Stapeln verpresst. Diese Folie war nicht kompakt. Sie wies eine Dichte von 1.05 kg/L auf und bestand bei einer Dichte des Graphits selbst von 2.26 kg/L (Tab. 2.1) aus 60 Vol% an Poren (Tab. 2.2).

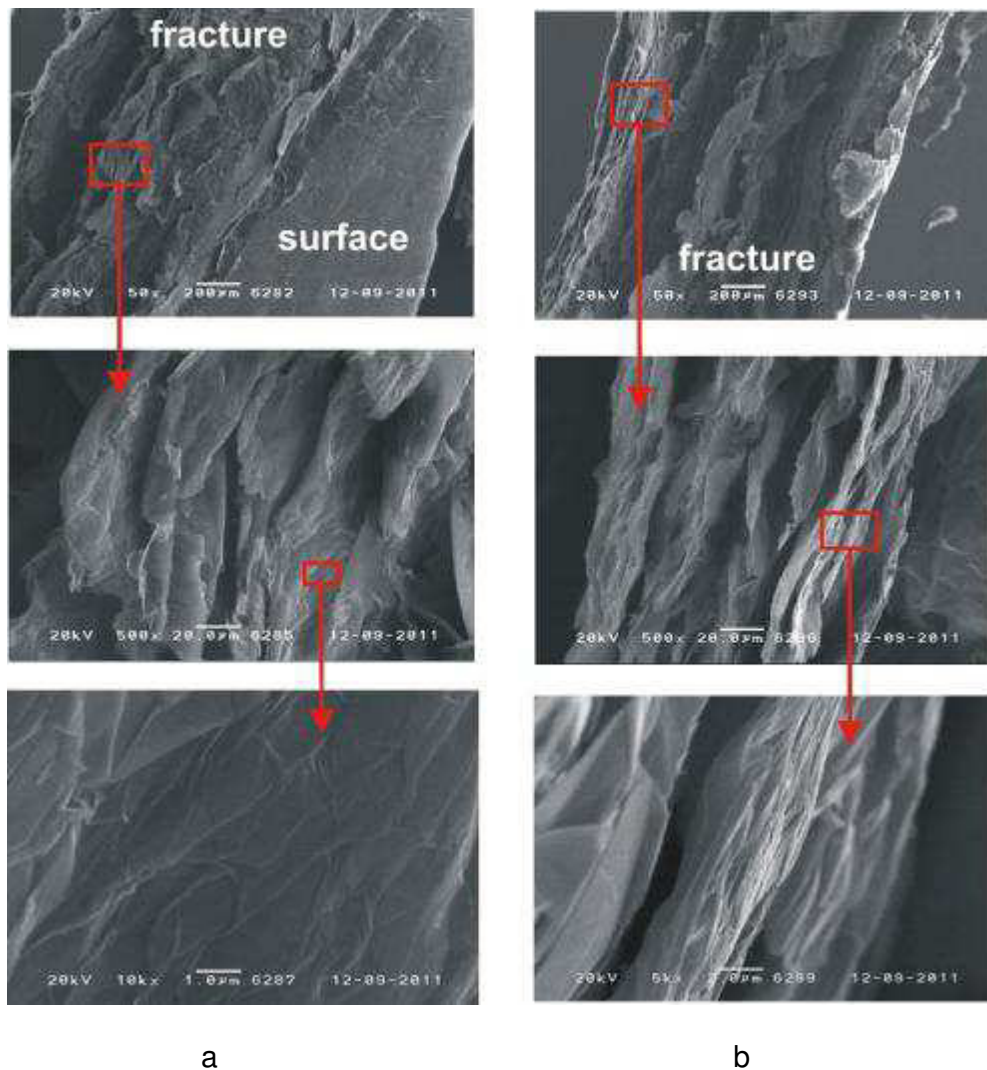


Abb. 3.8. REM-Aufnahmen einer Graphitfolie Sigrflex® F02012Z (SGL Group)
(a) Oberfläche und Kante (b) Kante einer Bruchstelle

3.1.4 Lamellargraphite

Die Lamellengraphite, die beim Mahlen und Sieben der Graphitfolien entstehen (Kap. 2.5), werden von SGL unter der Bezeichnung ECOPHIT GFG angeboten. In dieser Arbeit wurden vier Siebfraktionen mit Partikeldurchmessern von 5-500 µm als Pulver (Abb. 2.7) verwendet. Sie werden ab jetzt mit ihrer mittleren Größe angegeben. Ein Graphit G50 besteht aus Graphitlamellen der lateralen Größe von 50 µm.

Die Pulver sind überraschend locker. Die Graphitpulver G5, G50 und G200 wiesen Schüttdichten von 0.13, 0.09 und 0.07 kg/L auf, sind also nur ungefähr fünfmal kompakter als das Pulver der Würmchen. Die Pulver wurden mit REM-Aufnahmen charakterisiert. Mit Abb. 3.9 - 3.13 soll ein Eindruck der Lamellenpartikel in ihnen vermittelt werden.

Alle Partikel sind lamellar mit hohem Aspektverhältnis, es bestehen jedoch Unterschiede zwischen den einzelnen Siebfraktionen: Das Pulver G5 weist ebene Partikel auf, was nach erneutem Sieben dieser Fraktion besonders deutlich wird (Abb. 3.10). Die größeren Lamellen von G50 und G200 sind aber durchweg gewellt bis zum Extrem des G500, dessen Lamellen besonders dazu tendieren, sich aufzurollen.

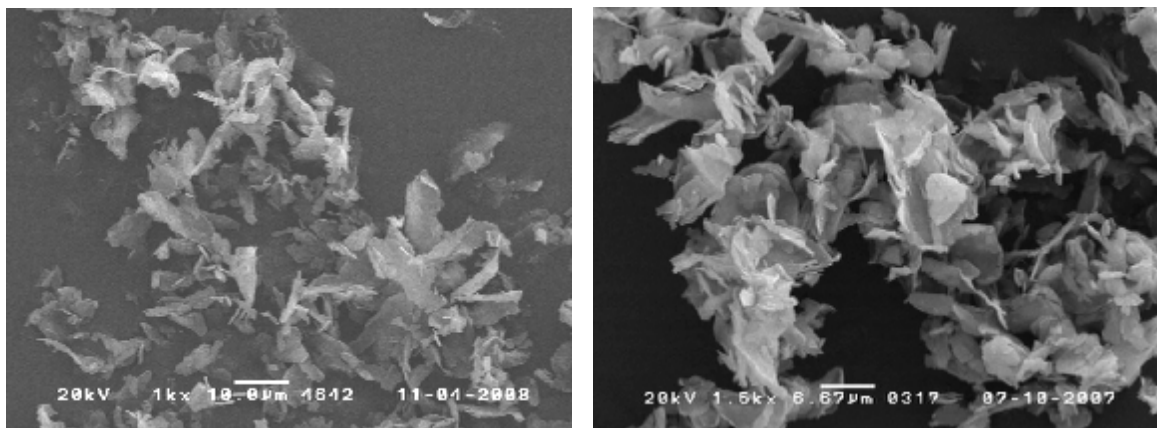


Abb. 3.9. Pulver des G5-Graphits

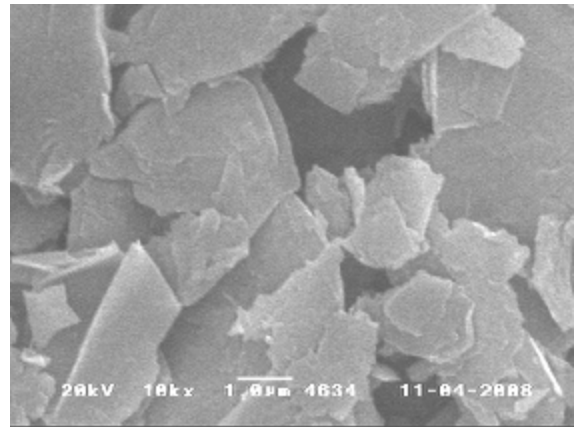
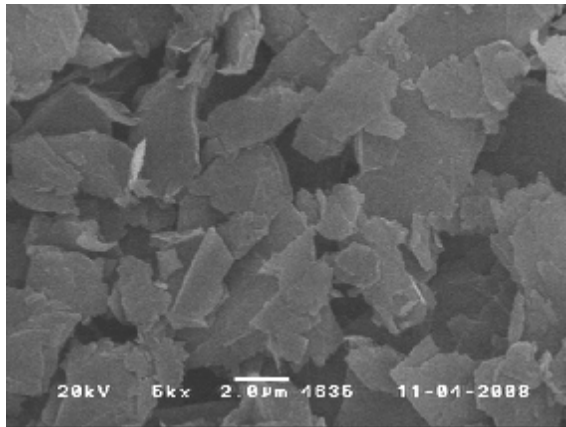


Abb. 3.10. Pulverfraktion von G5, nachgesiebt

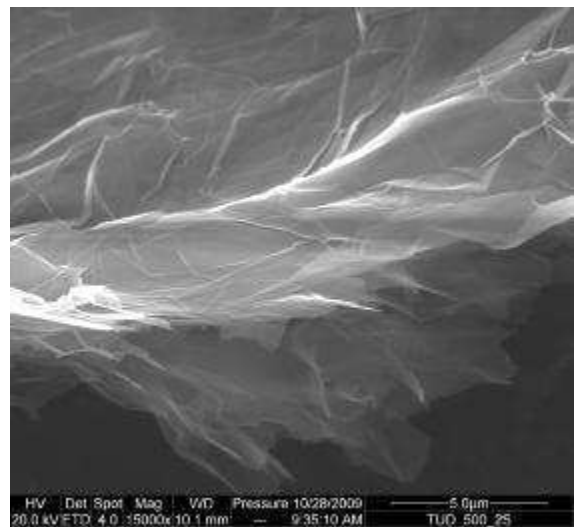
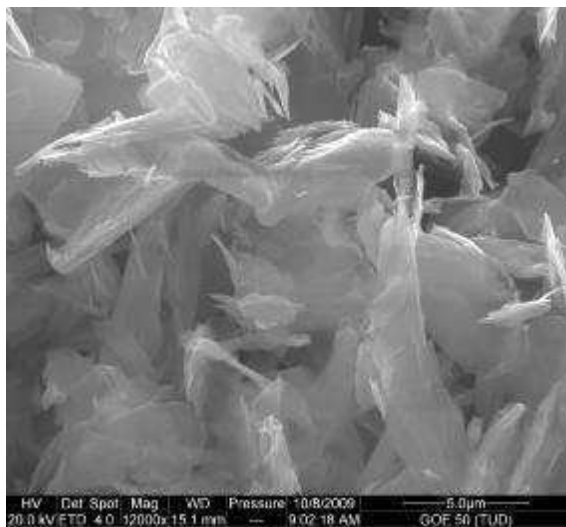
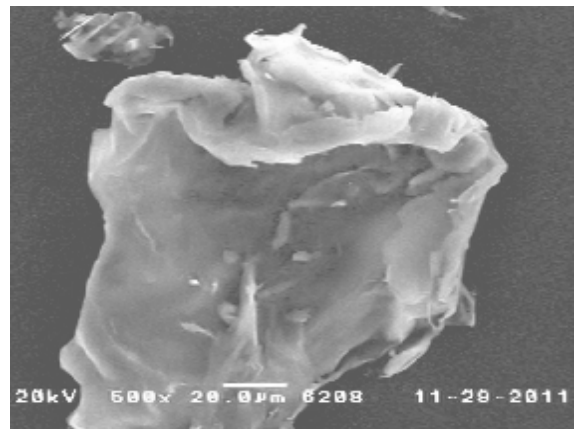
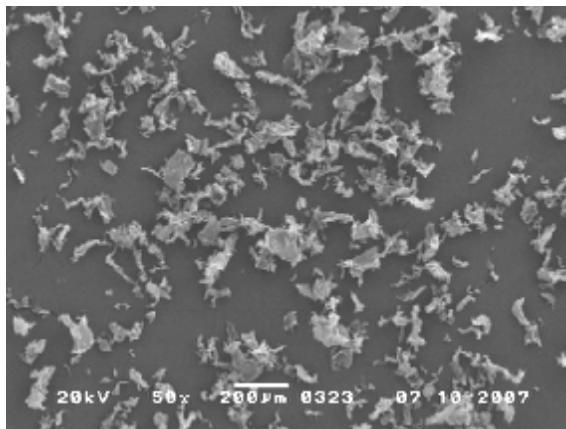


Abb. 3.11. Pulver und Einzellamellen des G50-Graphits

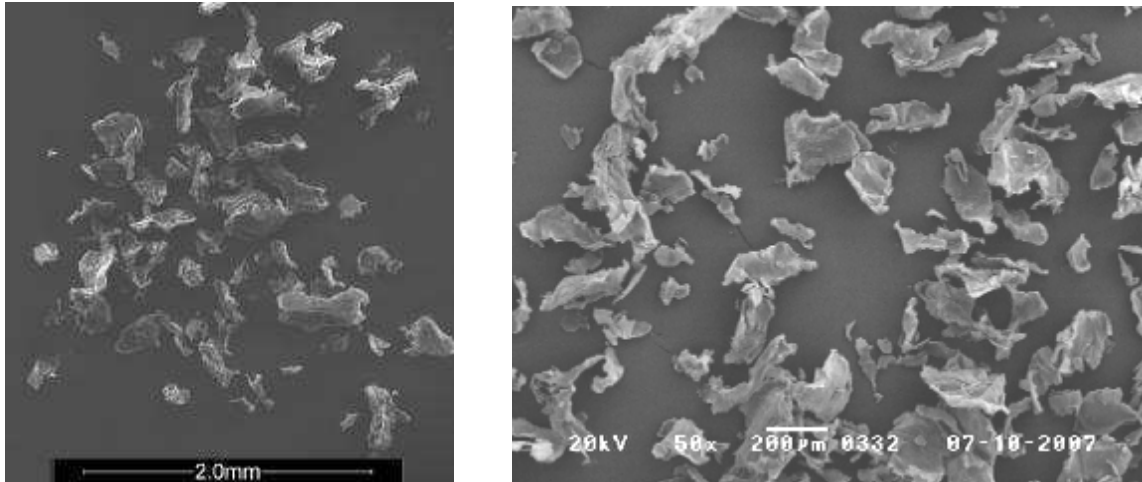


Abb. 3.12. Pulver des G200-Graphits

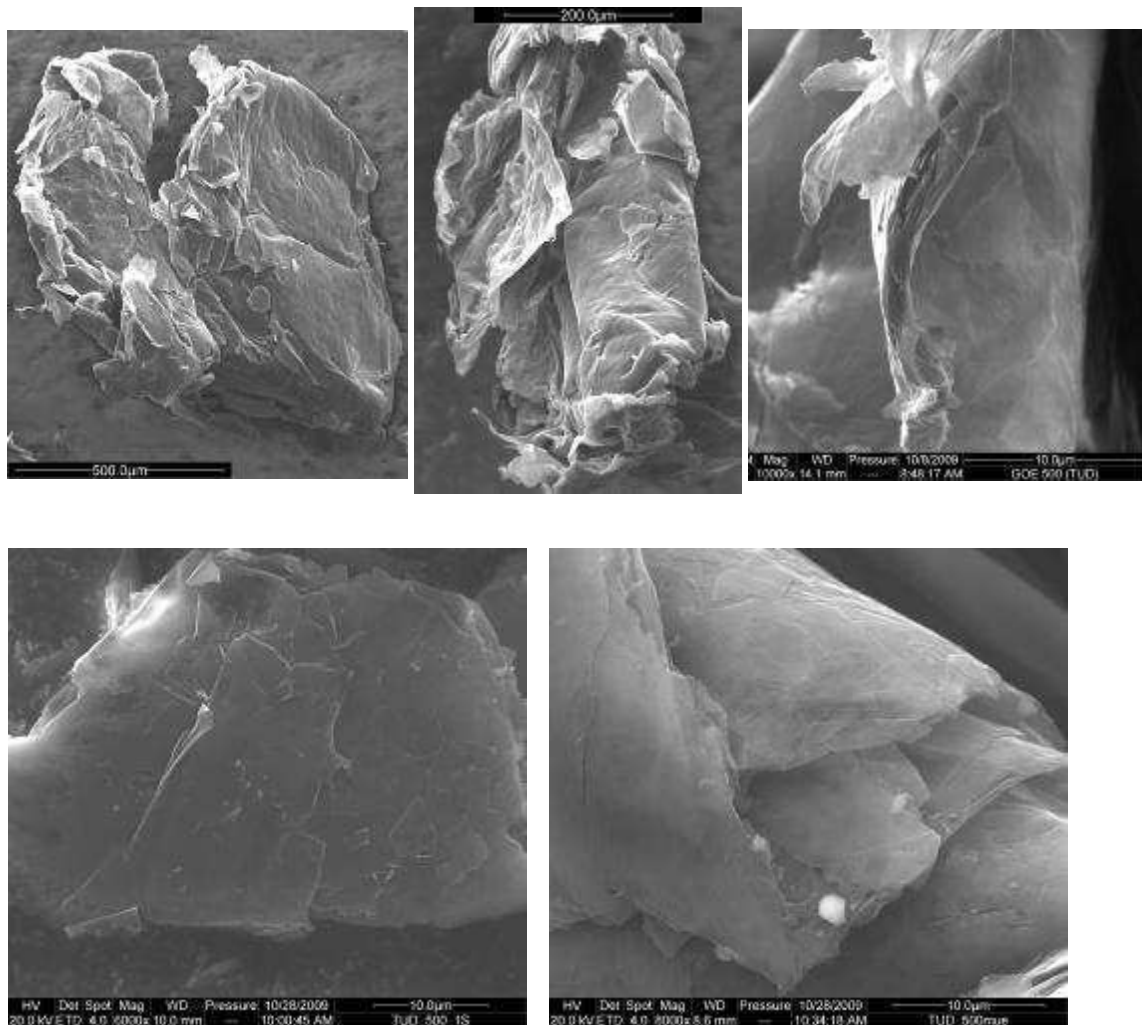


Abb. 3.13. Einzelkörner des G500-Graphits mit Vergrößerungen

Versuche, die feinsten Graphite, G5 und G50, nochmals zu interkalieren und zu exfolieren, schlugen fehl. Die Körner können sich nur dann aufblähen, wenn die Säure in ihnen in Porenform eingeschlossen ist. Sind die Körner aber zu klein, blähen die Gase der Säure sie nicht auf, sondern entweichen einfach aus ihnen.

In Kap. 7 wird die Struktur der Lamellengraphite nochmals diskutiert, und zwar in eine Polymermatrix eingebettet. Dort wird auch die Dicke der Lamellen angesprochen, die sich in den Compositen besser abbilden ließ als in den Pulvern selbst.

3.2 Matrixpolymere

Als matrixbildende Binder in den Compounds wurden Polymere gesucht, die mit dem Graphit gut wechselwirken und ihn deshalb gut dispergieren. In einer früheren Arbeit^[84] war die Reihenfolge der Verträglichkeit vieler Polymere mit verschiedenen Rußen (Printex XE2-B Fa. Degussa, Color Index 7-77266, CAS-Nr 1333-86-4) ermittelt worden. In rußgefüllten, binären Blends dieser Polymeren wurde festgestellt, in welcher Phase sich der Ruß jeweils konzentriert (Tab. 3.1). Daraus ergab sich folgende Reihe von Polymeren sinkender Verträglichkeit mit Kohlenstoff, wobei der Graphit dem Ruß (Printex XE2-B), der als geringfügig kristalliner Graphit einzustufen ist, annähernd gleichgesetzt werden kann:

PA6.3T \cong PA6 > PA12 > PC \cong PBT > PS > SAN > PMMA

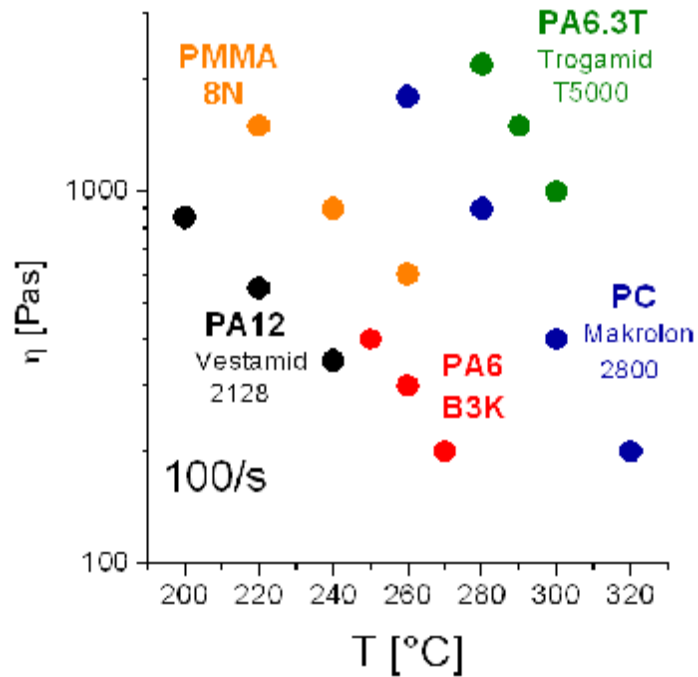
Als am besten verträglich erwiesen sich die hochpolaren Polyamide, das aromatische Polyphthalamid PA6.3T und die Alkylpolyamide PA6 und PA12, die mit den halbleitenden Kohlenstoffpartikeln besonders vorteilhaft wechselwirken.

Tab. 3.1. Verbleib von Ruß in binären Polymerblends, angegeben ist die Phase, in der der Ruß gefunden wurde^[84]

	PMMA	SAN	PS	PBT	PC	PA12	PA6	PA6.3T
PMMA		SAN	PS	PBT	PC	PA12	PA6	PA6.3T
SAN			PS	PBT	PC	PA12	PA6	PA6.3T
PS				PBT	PC	PA12	PA6	PA6.3T
PBT					PC+PBT	PA12	PA6	PA6.3T
PC						PA12	PA6	PA6.3T
PA12							PA6	PA6.3T
PA6								PA6+PA6.3T
PA6.3T								

Gesucht wurde zudem nach einem möglichst niederviskosen Polymer, das die Viskosität der Compounds niedrig hält. In Abb. 3.14 sind die Schmelzeviskositäten einer Reihe von Thermoplasten verzeichnet, die in einem ARES-Rheometer Physica MCR 301 (Anton Paar) gemessen wurden.

Abb. 3.14.
Schmelzeviskosität
von Thermoplasten:
Polyphthalamid (PA3.6T),
Polyamide PA6 und PA12,
Polycarbonat (PC) und
Polymethylmethacrylat
(PMMA)

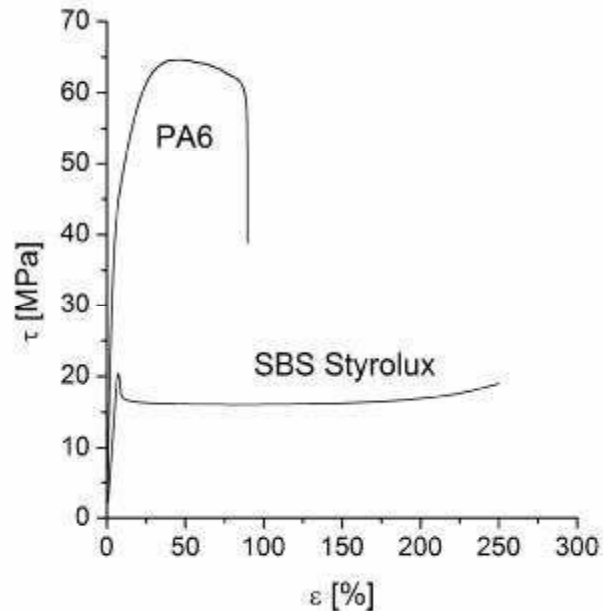


3.2.1 Polyamid 6, PA6

Die Kriterien der Verträglichkeit mit dem Graphit und der niedrigen Schmelzeviskosität deuteten auf PA6, das deshalb für alle Compounds gewählt wurde. Eingesetzt wurde der Typ Ultramid B3K (BASF). Das Polyamid PA6 ist von einer niedrigen Glasstemperatur von 60 °C und einem hohen Schmelzpunkt von 220 °C gekennzeichnet. Wie Abb. 3.14 beweist, ist B3K bei den üblichen Temperaturen > 270 °C seiner Verarbeitung durch Spritzguss mit 200 Pas ausgesprochen dünnflüssig.

PA6 zählt zu den leistungsfähigen technischen Thermoplasten, die sich durch hohe Festigkeit und Zähigkeit auszeichnen. Wie Abb. 3.15 beweist, bricht es unter Zug nicht spröde, sondern gibt nach und deformiert sich erheblich, bevor es reißt. Diese Duktilität sollte es möglichst auch auf seine Compounds mit Graphit übertragen. Studien dazu werden im Teil I dieser Dissertation beschrieben.

Abb. 3.15.
Zugdehnungsdiagramme
von PA6 und dem
SBS-Blockcopolymeren
Styrolux (BASF)
 τ : Zugspannung ε : Dehnung

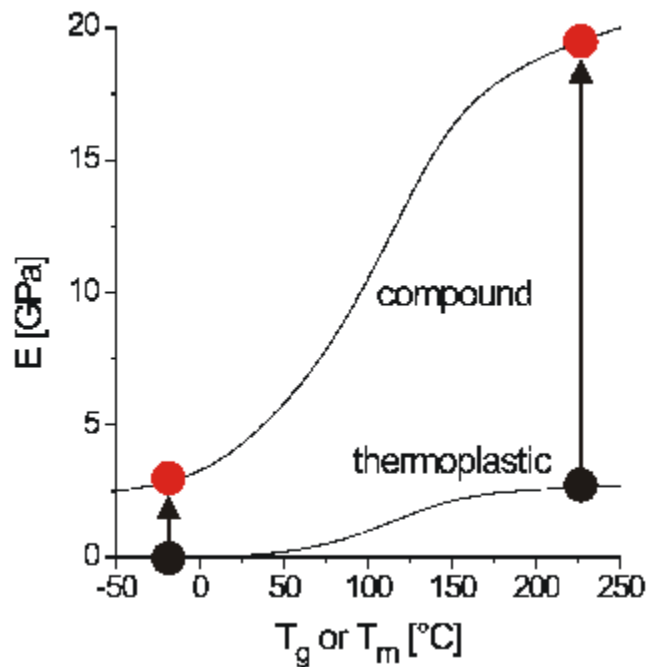


3.2.2 Neuer Ansatz

In dieser Dissertation wird zudem ein neuer Ansatz geprüft, der in Teil II diskutiert wird. In dem Schema in Abb. 3.16 ist das Grundproblem von füllerdurchsetzten Polymercompounds am Beispiel des Elastizitätsmoduls E bei Raumtemperatur skizziert. Bei Thermoplasten mit hoher Wärmestandfestigkeit (Glastemperatur T_g oder Schmelzpunkt T_m) liegt dieser bei $E \cong 2-3$ GPa. In ihren Compounds mit harten Füllern kann er aber viel höher liegen. In Abb. 3.16 wurde $E \cong 20$ GPa angenommen. Mit einem so erhöhten Modul geht aber meistens auch eine starke Versprödung des Compounds einher. Deshalb stellte sich die Frage, ob es vorteilhafter ist, die Compounds aus einem Polymer mit niedrigem T_g oder T_m herzustellen, das selbst weich ist ($E \cong 0$). Der Füller sollte Compounds mit so einer Polymermatrix nur mäßig aufhärten, so dass duktile Compounds entstehen sollten.

Der gleiche Effekt sollte auch mit *thermoplastischen Elastomeren (TPEs)* erzielbar sein, die aus Nanophasen von zwei Polymeren, eines mit hoher und eines mit geringer Wärmestandfestigkeit, aufgebaut sind.

Abb. 3.16.
Schemabild:
Elastizitätsmodul E
bei Raumtemperatur
als Funktion der
Wärmestandfestigkeit
(Glastemperatur T_g
oder Schmelzpunkt T_m)
von Thermoplasten
und ihren gefüllten
Compounds,
für PA6: $T_m = 225\text{ °C}$



3.2.3 Thermoplastische Elastomere, TPEs

TPEs verhalten sich wie Gummis, sind anders als diese aber unvernetzt und können deshalb wie Thermoplaste in der Schmelze verarbeitet werden. Bekannt sind vor allem die SBS-Block- und die PUR-Multiblockcopolymere. Die Zugdehnungskurve des SBS-Copolymers Sytrolux (BASF) in Abb. 3.15 ist typisch für TPEs. Sytrolux lässt sich enorm dehnen, allerdings auf einem für einen Thermoplast recht geringem Spannungsniveau. Das Sytrolux ist aus Blöcken des thermoplastischen Polystyrols (PS, $T_g = 100\text{ °C}$) und des elastomeren Polybutadiens (BR, $T_g = -90\text{ °C}$) aufgebaut. Beide separieren sich, wie Abb. 3.17 zeigt, in Nanodomänen. Abhängig vom Blocklängenverhältnis entstehen mizellare, zylindrische oder lamellare Nanostrukturen (Abb. 3.18). Das Zusammenspiel der harten und weichen Domänen sorgt für die exzellente Elastizität und Deformierbarkeit dieser TPEs.

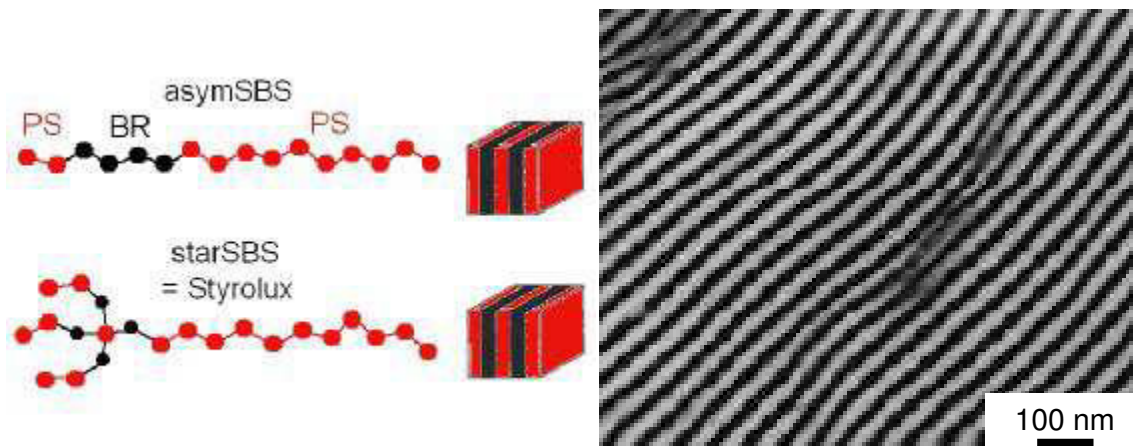


Abb. 3.17. Styrolux Nanodomänen abhängig vom Blocklängenverhältnis
1 Punkt = 10kDa

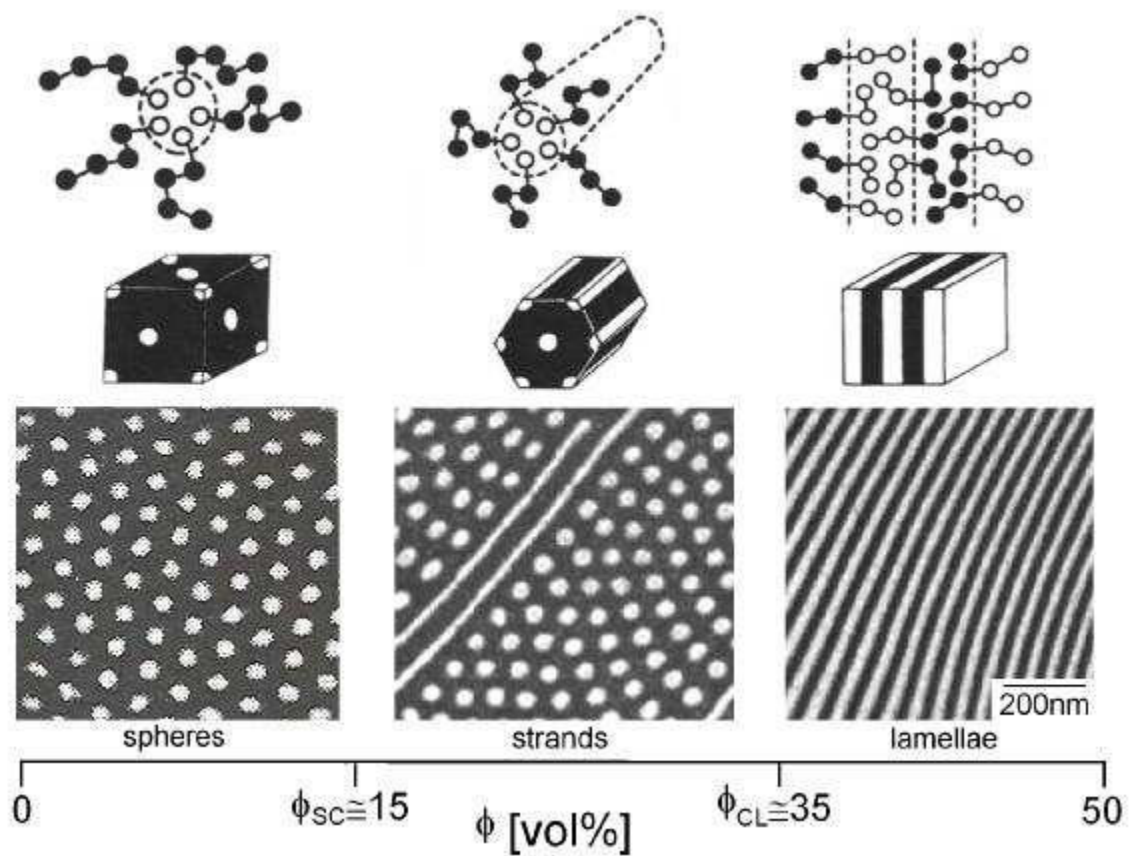
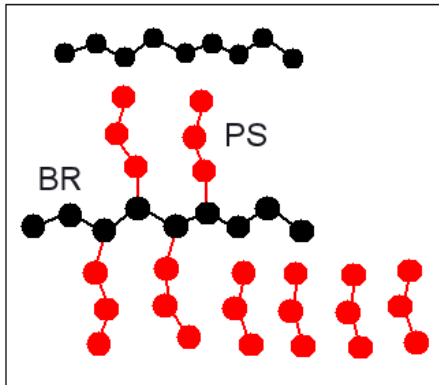


Abb. 3.18. Morphologie des TPEs als Funktion des Blocklängenverhältnisses

Diese leider teuren SBS-Produkte der anionischen Polymerisation wurden kürzlich mit der preiswerteren radikalischen Pfropfcopolymerisation (Grafting-From) nachgestellt. Sie liefert verzweigte Pfropfcopolymerisate, die ebenfalls hart-weiche Nano-domänen aufbauen können. In Abb. 3.19 ist die Architektur eines Pfropfprodukts mit PS-Ästen auf einem BR-Rückgrat dargestellt, das sich exakt wie Styrolux verhält.

Abb. 3.19.
Pfropfprodukt mit
einem BR-Rückgrat
und PS-Ästen,
1 Punkt = 10 kDa



3.2.4 TPEs mit Polyamid

Block- und Pfropfcopolymere mit Polyamiden können mit diesen Kettenreaktionen jedoch nicht hergestellt werden. Dazu ist ein Kondensationsschritt erforderlich (Grafting-onto), mit dem Polyamidäste an funktionalisierte Rückgratketten andockt werden können. Entsprechende Pfropfcopolymere wurden in einer Vorläuferarbeit synthetisiert^[85]. Wie in Abb. 3.20 prinzipiell dargestellt, bestanden sie aus Polybutylacrylat mit Anhydridfunktionen (PBA_{MSA}), an denen aminoterminierte Ketten aus Polyamid 12 (PA12) andocken können, wobei ein Imid entsteht, und zwar in 1-2 min bei den üblichen Temperaturen im Extruder.

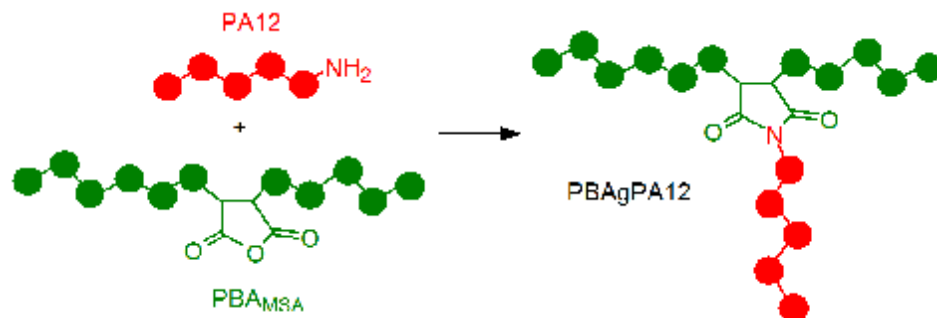


Abb. 3.20. Pfropfprodukt $PBAgPA12$ aus maleiniertem Polybutylacrylat (PBA_{MSA}) und einer PA12-Astkette

Die Architektur der Pfropfprodukte PBA_gPA12 wurde variiert, sowohl die Molmassen der beiden Komponenten als auch ihr Massenverhältnis. Dabei stellte sich heraus, dass man am besten mit langen PBA-Rückgratketten mit wenig MSA und kurzen PA12-Ästen arbeitet. Die für TPE-Eigenschaften optimale Architektur ist in Abb. 3.21 dargestellt. Das PBA-Rückgrat ist mit $M_n = 84$ kDa lang, die PA12-Äste sind mit $M_n = 1.6$ kDa dagegen extrem kurz.

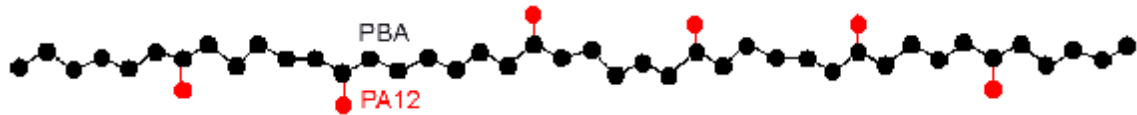


Abb. 3.21. Pfropfcopolymer PBA_{1g}PA12_{1.6} (1 Punkt = 2 kDa)

Diese Produkte erwiesen sich als außerordentlich duktil, wobei ihre Festigkeit vom PBA:PA-Verhältnis gesteuert wurde, das stets im TPE-typischen Bereich lag (Abb. 3.22). Die Ketten bestanden stets weit überwiegend aus PBA. Das PA12 bildete deshalb in der PBA-Matrix gemäß Abb. 3.18 Kugelmizellen, die zuweilen aggregierten (Abb. 3.23). Leider waren die mikroskopischen Aufnahmen der Polyamid-TPEs nie so gut wie die der SBS-TPEs (Abb. 3.17 und Abb. 3.18). Dies wird sich später bestätigen.

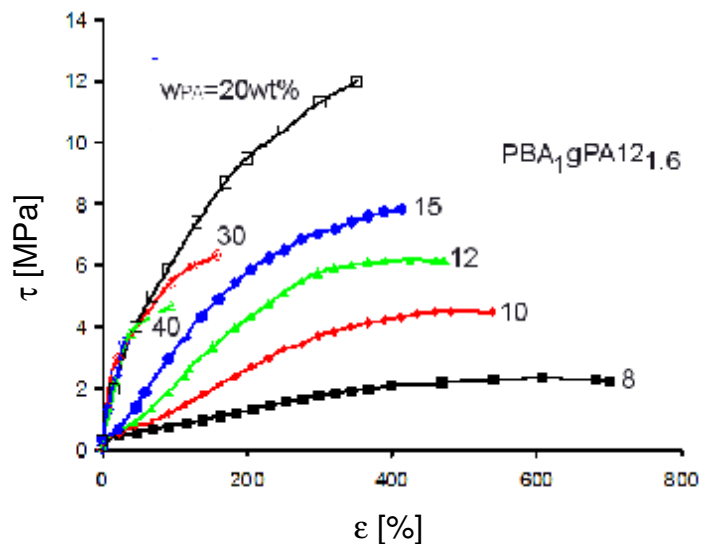
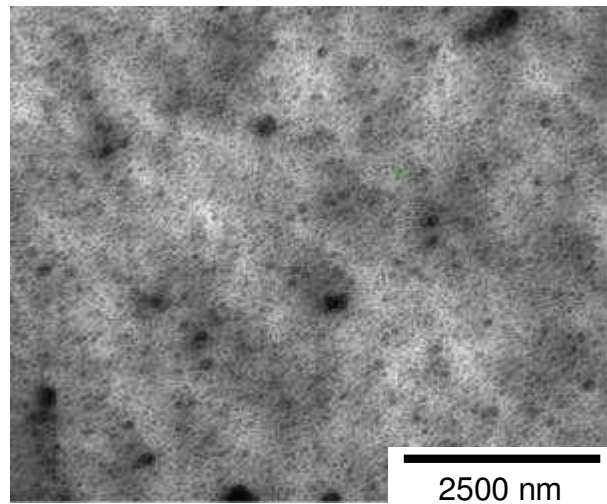


Abb. 3.22. Zugdehnungskurven von Pfropfprodukten verschiedenen Anteils w_{PA}

*Abb. 3.23.
TPE-Struktur mit
Polyamidmizellen
in einer Polyacrylatmatrix*



Diese Pfropfcopolymerisate wurden in dieser Thesis nachgestellt und als TPE-Matrix in den Graphitcompounds eingesetzt. Außer dem PBA, das mit einer Glasstemperatur von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dem Polybutadien ähnelt, wurde auch Polyethylacrylat (PEA) mit einer höheren Glasstemperatur von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt.

Laut Tab. 3.1 war zu erwarten, dass sich in den Graphitcompounds die in Abb. 3.24 skizzierte Morphologie einstellt. Das mit dem Graphit kompatible PA12 umhüllt diesen, während das PBA die Rolle der Matrix übernimmt.



Abb. 3.24. Dreiphasenstruktur: Perkolierendes Netzwerk der Graphitlamellen, die vom Polyamid umhüllt sind, in einer Polyacrylatmatrix

Teil I

Compounds mit Polyamid 6

In Kap. 3 erwiesen sich die Polyamide als die am besten mit Graphit kompatiblen Polymere. Deshalb wurden zunächst Compounds aller Lamellengraphite mit PA6 des Typs B3K (BASF) hergestellt und unter allen Aspekten charakterisiert. In diesem Teil I werden erst die Extrusion (Kap. 4), die Rheologie (Kap. 5) und der Spritzguss (Kap. 6), dann die mikroskopische Analyse (Kap. 7) und danach die elektrische (Kap. 8) und Wärmeleitfähigkeit (Kap. 9) sowie die mechanische Festigkeit (Kap. 10) der Compounds beschrieben. Abschließend werden Probleme mit den höchstgefüllten Compounds diskutiert.

4 Extrusion

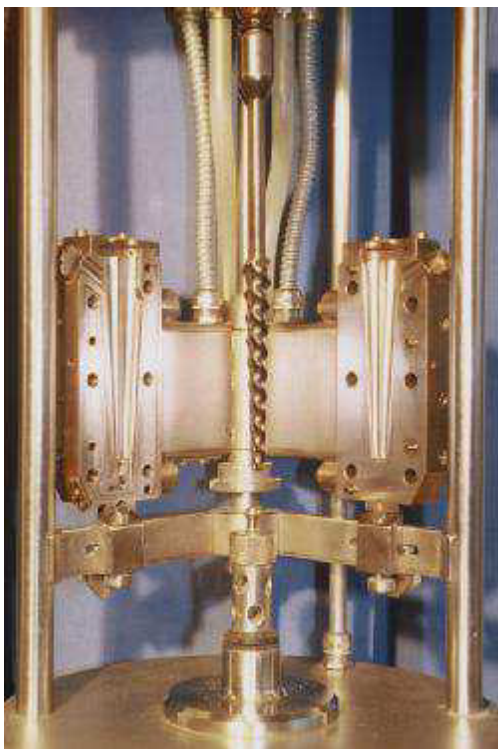
Die Graphite und das PA6 wurden durch Extrusion compoundiert. Mit kleinen Füllgraden wurde die Verteilung und Ausrichtung der Graphitlamellen in der Polyamidmatrix charakterisiert. Mit höheren Füllgraden wurden Compounds hergestellt in denen die Leitfähigkeit des Graphit deutlich zum Tragen kam. Die Extruderläufe wurden in einem Mikroextruder begonnen, dann wurde auf einen Miniextruder mit einer modularen Doppelschnecke gewechselt, der mit einer Loch- oder Schlitzdüse besetzt wurde. Versuche mit extremen Füllgraden > 50 Gew% werden erst in Kap. 11 beschrieben.

4.1 Mikroextruder

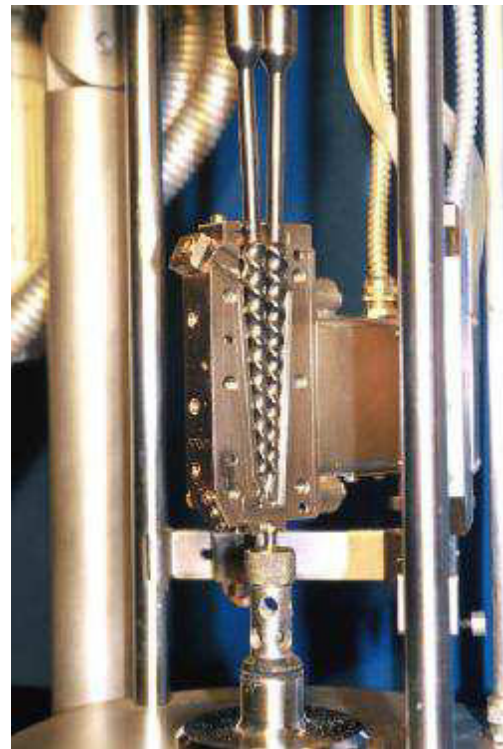
Erste Compoundier-Versuche wurden in einem 5 cm³-Mikroextruder (DSM Research) mit zwei nur 100 mm langen, konischen Schnecken gefahren. In Abb. 4.1 ist das Schneckenpaar im aufgeklappten, elektrisch beheizbaren Zylinder zu sehen. Dieser kleine Laborextruder kann mit Mengen von 5 g betrieben werden. Allerdings muss er, weil er so kurz ist, für ausreichende Mischwirkung meistens wie ein Knetter verwendet

werden: Der Zylinder mündet wahlweise in einer Düse oder einen Bypass, durch den die Schmelze im Kreis gefahren werden kann, so dass die Verweilzeit nach Belieben eingestellt werden kann. Das Drehmoment kann gemessen werden und auch der Druck, den die Schmelze auf einen Kraftsensor ausübt. Dieser Druck dient als Maß für die Viskosität.

Der Mikroextruder wurde bei 270-300 °C in 2 min mit Granulat des PA6 beschickt, die aufgeschmolzen und dann portionsweise mit dem Pulver des G5 - oder G50-Graphits versetzt wurden. Danach wurde er bis zu 8 min betrieben, bevor das Produkt als Strang abgelassen wurde. Dieses Verfahren wurde dann aber aufgegeben, weil der Graphit schon bei $w_{\text{GRAPHIT}} = 30$ Gew% nicht mehr gut aufgenommen wurde. Der Strang bestand stückweise aus zu viel und zu wenig Graphit (Abb. 4.2). Bei $w_{\text{G}} = 40$ Gew% fraß er sich in den Schnecken so fest, dass er den Drehmomentbegrenzer aktivierte, der den Extruder abstellte. Verschiedene Fütterungsvarianten und Vormischen in einem Taumelmischer (Abb. 4.2b) änderten an diesem Effekt nichts.



a



b

Abb. 4.1. Mikroextruder mit konischem Schneckenpaar,
(a) freihängend in der offenen Kammer,
(b) eingelegt in den Doppelzylinder



Abb. 4.2. Mikroextrusion: (a) Doppelschnecke mit Bereichen nur aus Graphit und nur aus PA6, (b) Taumelmischer (Elite 650, J. Engelmann)

Dann wurde ein besseres Mischverfahren gefunden. Die getrockneten PA6-Granulat wurden auf 50 μm Korngröße gemahlen (Pralltellermühle PPL 18, Pallmann) und dann in dieser Pulverform mit den Graphitpulvern im Taumelmischer zum Pulverblend vermischt. Mit diesen Dry-Blends gelang die Extrusion von homogenen Strängen mit $w_G \leq 40$ Gew%, allerdings keine mit gleich bleibender Dicke. Darauf wurde, um hohe Füllgrade zu realisieren und auch im Hinblick auf die für den Spritzguss benötigten Mengen an Compound, auf den Miniextruder übergegangen.

4.2 Miniextruder: Stränge

Der in Abb. 4.3a vorgestellte Miniextruder Rheomex PTW 16/25 (Haake) verfügt über ein Verhältnis von $L/D = 25$ bei einem Schneckendurchmesser von $D = 16$ mm und einer modulierten gleichlaufende Doppelschnecke. Dieser Extruder kann mit Mengen um 1 kg betrieben werden. Der Zylinder kann aufgeklappt werden (Abb. 4.3b). Maximalwerte der Betriebsparameter sind 500 U/min für die Schneckendrehzahl, 3 kg/h für den Durchsatz und 400 °C für die Temperatur. In Abb. 4.4 sind die vier Heizzonen E1-E4 entlang der Schnecken angedeutet und eine fünfte an der Düse.

Dieser Miniextruder wurde durch die gravimetrischen Dosiersysteme DDW-MD1-MT1 und DDW-MD2-DDSR20-10 (Brabender) mit den vorgemischten PA6-Graphit-Pulvern beschickt (Abb. 4.5a). Die Dosiereinheit wurde aber, um die Agglomeration

der Pulver (Abb. 4.5b) zu minimieren, optimiert. Statt der seriellen Doppel- (Abb. 4.5d) wurde eine Spiralschnecke eingesetzt (Abb. 4.5e) und ein modifizierter Abwurfstern aufgesetzt (Abb. 4.5c).

Für die Graphit-PA6-Compounds wurde die Doppelschnecke mit drei Knetzonen I-III in Abb. 4.6 entworfen. Hervorgehoben sind die beiden größeren Knetzonen I und III. Die Zone I ist die Plastifizierungszone, die wegen eines vorgeschalteten Barriereelements immer gefüllt war. Die abgebildete Schneckenengeometrie mit zwei weiteren Knetzonen ist charakteristisch für hochgefüllte Polymercompounds^[86]. Sie bringen die nötige Scherenergie in das System ein.

Abb. 4.3.
Miniextruder
(a) Maschine,
(b) Doppelschnecke

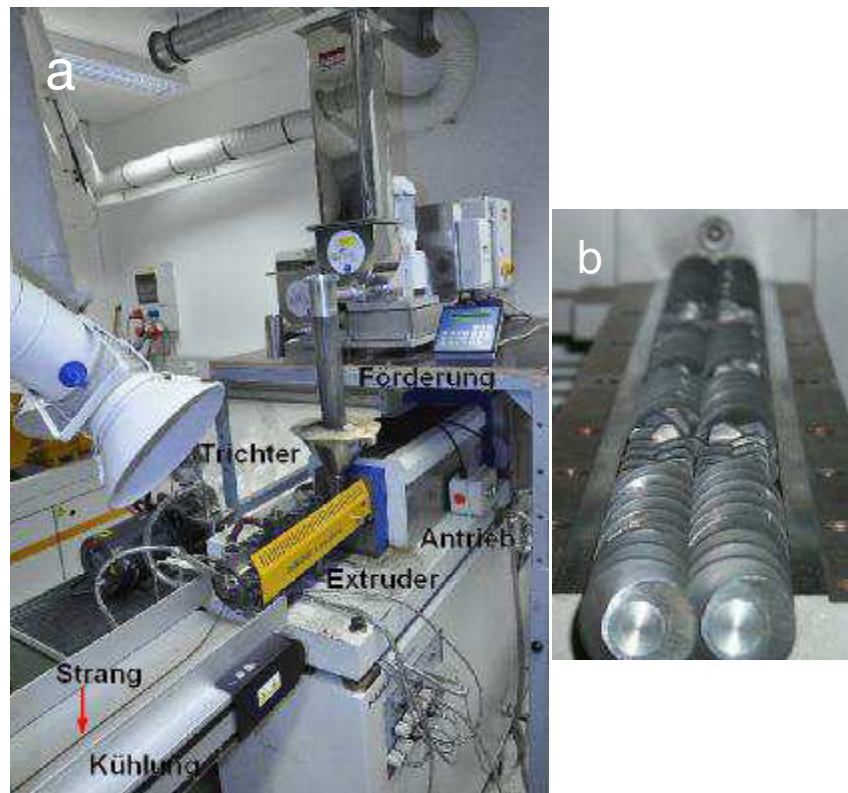


Abb. 4.4.
Aufgeklappter Zylinder
und Heizzonen
des Miniextruders

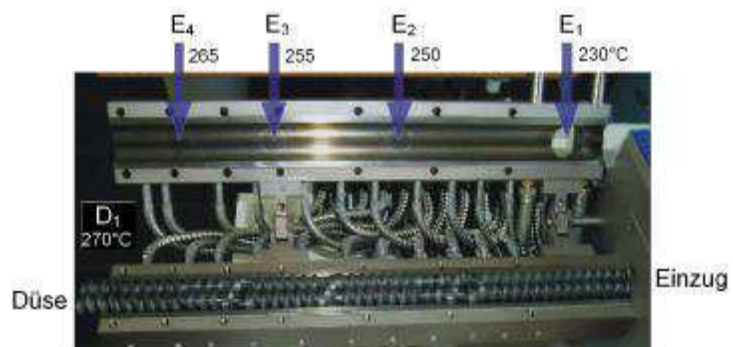




Abb. 4.5. Dosiereinheit: (a) Gerät, (b) Pulveragglomeration, (c) Abwurfstern (d) Doppel-, (e) Spiralschnecke

Die Verfahrensparameter für die Extrusion der Compounds mit den Graphiten G5 und G50 bei verschiedenen Gehalten sind in Tab. 4.1 zusammengestellt. Der Temperaturverlauf in den fünf Heizzonen ist in Abb. 4.6 für das G50-Compound mit $w_G = 50$ Gew% verzeichnet. Der Durchsatz dm/dt , die Drehzahl n und das Drehmoment M wurden jeweils dem Graphitgehalt angepasst. Die Angaben in Tab. 4.1 beschreiben jeweils den optimierten Parametersatz. Bei den hohen Graphitgehalten musste bei höheren Endtemperaturen gearbeitet werden, und der Durchsatz musste gesenkt und die Schneckendrehzahl erhöht werden. Nur so konnte zureichende Vermischung erzielt werden.

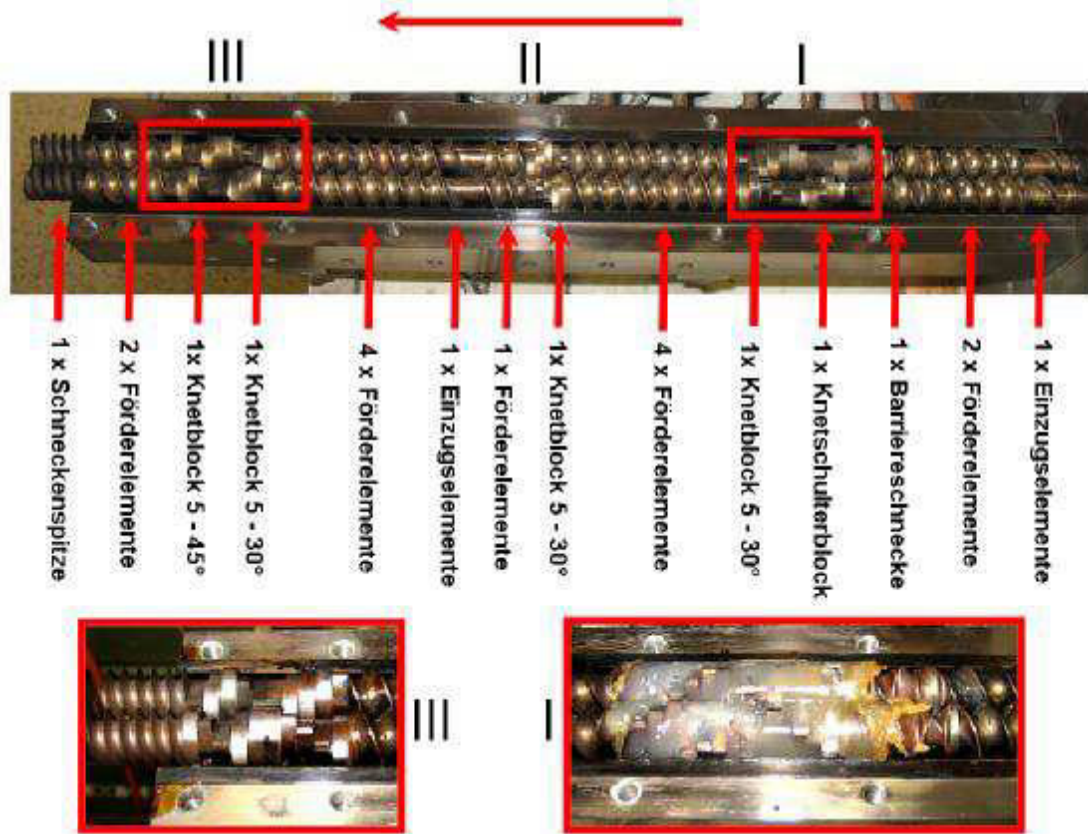


Abb. 4.6. Schneckengeometrie von der Miniextruder Rheomex PTW 16/25 (Haake)

Tab. 4.1. Verfahrensparameter für die Extrusion der Compounds mit den G5- und G50-Graphiten

Graphit	Graphit- gehalt w_G [Gew%]	Massentemperatur in den Zonen E_1 - E_4 und D_1 (Abb. 4.4) [°C]	Durchsatz [kg/h]	Drehzahl [U/min]	Dreh- moment [Nm]	Energie- eintrag [kJ/g]
G5	5	230,240,245,255,260	1.0	120	28	0.2
	7	230,240,245,255,260	1.0	120	33	0.2
	15	230,240,245,255,260	1.0	120	40	0.3
	20	230,240,245,255,260	1.0	120	44	0.3
	50	230,240,245,255,260	0.5	140	57	1.0
	80	230,250,260,270,275	0.1	150	75	7.1
G50	5	230,240,245,255,260	1.0	120	31	0.2
	7	230,240,245,255,260	1.0	120	30	0.2
	10	230,240,245,255,260	1.0	120	31	0.2
	15	230,240,245,255,260	1.0	120	33	0.2
	20	230,240,245,255,260	1.0	120	38	0.3
	50	230,250,255,265,270	0.5	120	45	0.6

4.2.1 Produkte

Mit einer Lochdüse mit $\varnothing=2$ mm Durchmesser wurden Stränge der Compounds hergestellt. Die Stränge blieben bis zu 40 Gew% Graphitgehalt recht glatt, wurden bei 50 Gew% dann aber rau. Wie Abb. 4.7 beweist, war dieser Effekt stärker beim G50-Compound. Die Biegsamkeit von Strängen des G5-Graphitcompounds wird in Abb. 4.8 veranschaulicht. Stränge des G50-Graphitcompounds brachen dagegen bei 50 Gew% spröd.



Abb. 4.7. Stränge aus dem Extruder, 50Gew%-Compounds mit
(a) G5-, (b) G50-Graphit

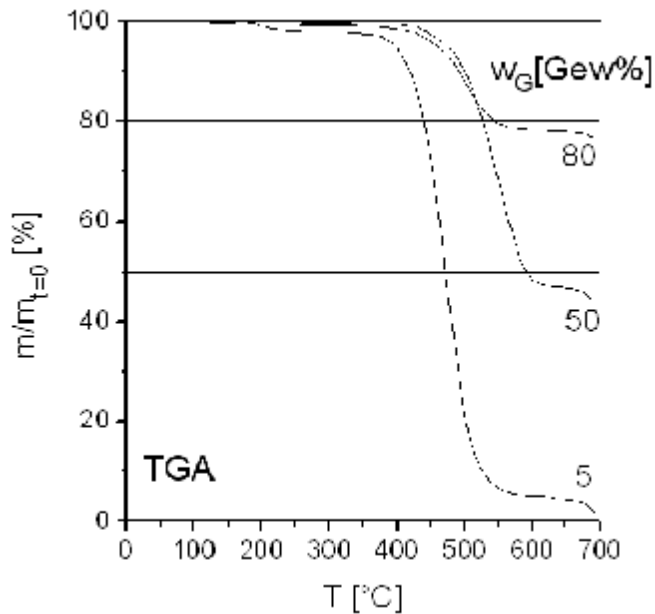


Abb. 4.8. Biegsamkeit der Stränge mit dem G5-Graphit

4.2.2 Graphitgehalt

Die Verteilung des Graphits in den Strängen aus den Compounds wurde kontrolliert. Den Strängen wurden an verschiedenen Stellen Proben entnommen, die der thermogravimetrischen Analyse (TGA) unterworfen wurden. Wie die Beispielkurven in Abb. 4.9 zeigen, erreichten die Kurven beim Heizen unter Argon bis 700 °C eine Restmasse, die dem vorgegebenen Graphitgehalt recht genau entsprach. Der Graphit bleibt unter Sauerstoffausschluss bei hohen Temperaturen bis 3000 °C stabil. Der Soll-Gehalt des Graphits wurde vom Ist-Gehalt an verschiedenen Stellen der Stränge immer innerhalb ± 5 Gew% bestätigt. Die Compounds waren somit zufriedenstellend homogen.

Abb. 4.9.
TGA-Kurven
von Compounds
mit verschiedenem
Graphitgehalt w_G



4.2.3 Poren

Bei hochgefüllten Compounds besteht stets die Gefahr, dass die Polymermatrix entweder aufreißt oder die Füllerpartikel nicht mehr perfekt umschließt. Deshalb wurde mit Dichte- und tomographischen Untersuchungen geprüft, ob die Compounds Poren oder innere Risse enthielten.

Um mögliche Porosität zu entdecken, wurde auch die Dichte der Compounds vermessen. Sie wurde mit einer Federwaage (Sartorius, YDK01) aus der Masse (m_{air}) und dem Auftrieb in Wasser (m_{H2O}) ermittelt:

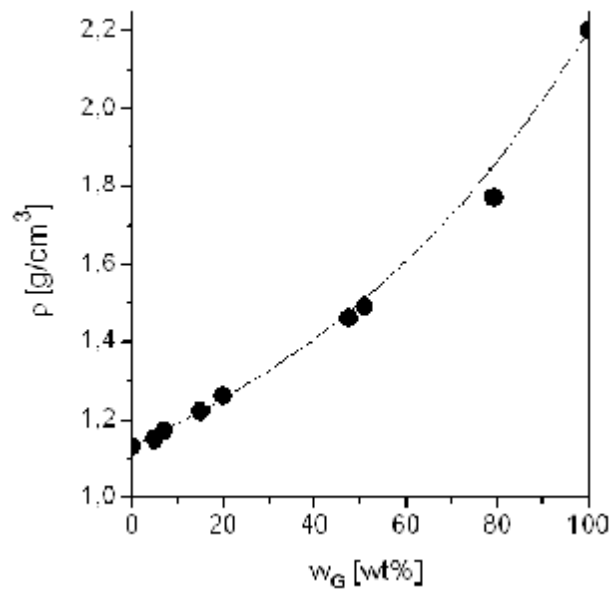
$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{H2O}} \rho_{H2O} \quad (4.1)$$

Die Dichte von kompakten Compounds mit einem Volumenanteil ϕ des Graphits ergibt sich nach der Mischungsregel aus den Dichten des reinen Graphits von $\rho_G = 2.2 \text{ kg/L}$ und PA6 von $\rho_{PA} = 1.13 \text{ kg/L}$ zu:

$$\rho = \phi \rho_G + (1 - \phi) \rho_{PA} \quad (4.2)$$

Wie Abb. 4.10 beweist, beschreibt dies die ermittelten Dichten gut. Die Compounds waren somit kompakt und weder nennenswert von Poren oder Rissen durchsetzt. Allenfalls beim 80 Gew%-Compound ist eine geringfügig verminderte Dichte zu verzeichnen.

Abb. 4.10.
Dichte der Compounds
als Funktion
des Graphitgehalts w_G ,
Kurve nach Gl. 4.2



Die Mikro-Computertomographie (μ -CT, Kap. 3.1.2) lieferte Bilder von Strangquerschnitten wie in Abb. 4.11. Die Struktur ist homogen und porenfrei. Die Lamellarpartikel des Graphits bilden sich hell in der PA6-Matrix ab. Mit Abb. 4.11b soll demonstriert werden, wie klar sich Einschlüsse zu erkennen geben. Man sieht sehr seltenen Ausnahmefall, dass der Strangquerschnitt von Rissen durchzogen ist.

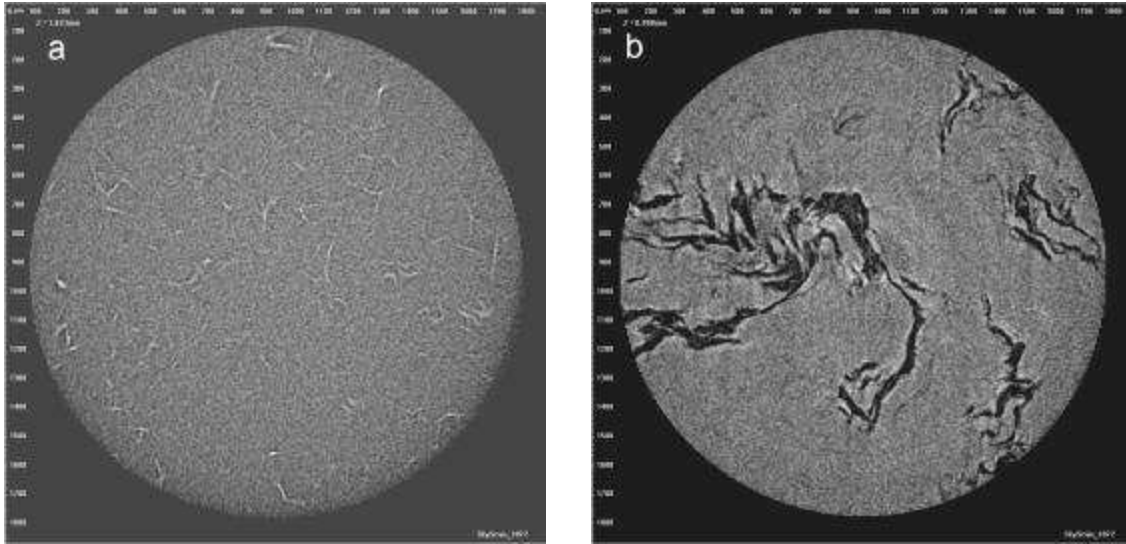


Abb. 4.11. μ -CT-Bilder: Querschnitte von 10 Gew%-Compounds des G50-Graphits, Bildbreite 2 mm

In Abb. 4.11a sind die Lamellen des G50-Graphits mit nur geringen Kontrast erkennbar. In Abb. 4.12 wird demonstriert, dass sich die Lamellen des viel größeren Graphits G500 viel klarer abbilden.

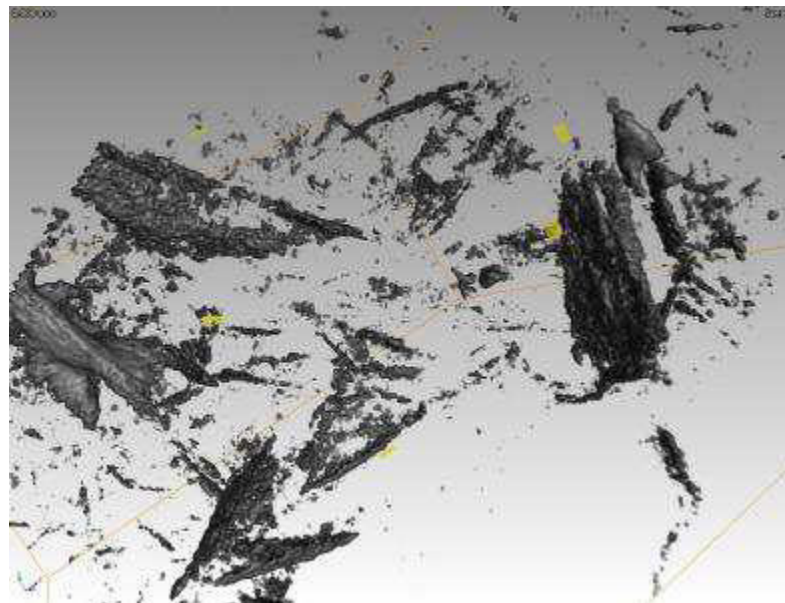


Abb. 4.12. μ -CT-Bild eines 10 Gew%-Compounds des G500-Graphits, Bildbreite 2 mm

4.3 Miniextruder: Bänder

Die Extrusion mit der Lochdüse diente nur der Compoundierung zu Strängen, die im Anschluss granuliert wurden, und nicht der Formgebung. Um zu prüfen, ob auch Endlosformen extrudiert werden können, wurde auf eine Schlitzdüse gewechselt. Bei einem Querschnitt von $20 \times 1 \text{ mm}^2$ war das Band ($d=1 \text{ mm}$) dünner als der Strang der Lochdüse ($\varnothing=2 \text{ mm}$). Deswegen war zu befürchten, dass die Probleme der hohen Viskosität und Wärmeleitfähigkeit der hochgefüllten Compounds stärker durchschlagen.

Tatsächlich bestätigte sich das, als der Extruder unter den Bedingungen in Tab. 4.1 gefahren wurde: Bei $w_G = 50 \text{ Gew\%}$ Graphitgehalt konnten mit G5 ebenmäßige Bänder produziert werden (Abb. 4.13a), die allerdings noch geringfügige Unebenheiten aufwiesen. Das Band des 50 Gew%-Compounds mit G50 wurde hingegen nur noch mit einer rauen Oberfläche und ausgefranzten Kanten gefördert, wie Abb. 4.13b zeigt. In Abb. 4.13b sind an den Kanten deutlich Zacken aufgrund von stick-slip-Förderung erkennbar.

Durch eine systematische Optimierung der Bedingungen (vgl. Tab. 4.2) konnte für Compounds mit beiden Graphittypen bei einem Füllgrad von jeweils 50 Gew% Graphit (Abb. 4.14) glatte Oberflächen und Kanten erzielt werden. Das Wärmebild in Abb. 4.15 zeigt das allmähliche Abkühlen des Bandes an.

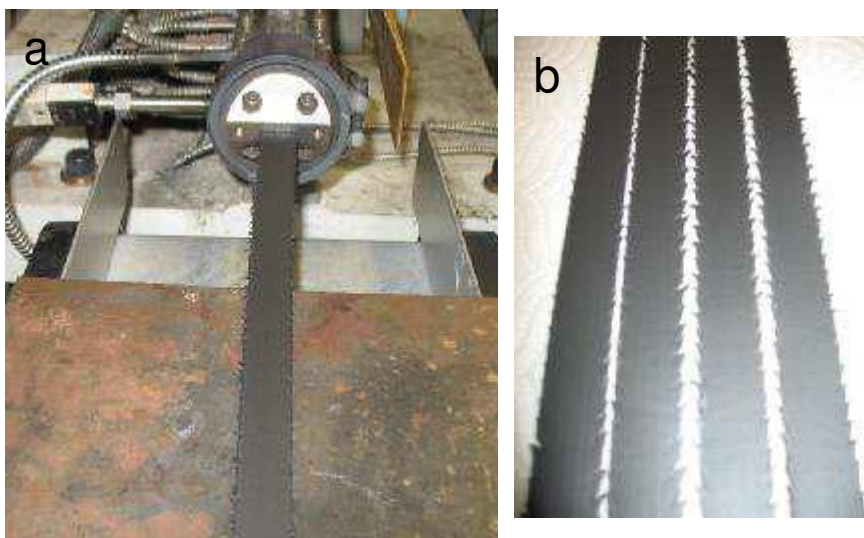


Abb. 4.13. Extrudierte Bänder aus 50 Gew%-Compounds mit G50-Graphit, Verfahren nach Tab. 4.1

Tab. 4.2. Verschärfte Extrusionsbedingungen

Graphit	Graphit- gehalt w_G [Gew%]	Massentemperatur in den Zonen E_1 - E_4 und D_1 (Abb. 4.4) [°C]	Durchsatz [kg/h]	Drehzahl [U/min]	Dreh- moment [Nm]	Energie- eintrag [kJ/g]
G5	50	230,240,250,265,280	0.25	140	55	1.9
G50	50	230,250,270,280,290	0.25	140	50	1.7

Abb. 4.14.
Extrudierte Bänder
nach Tab. 4.2

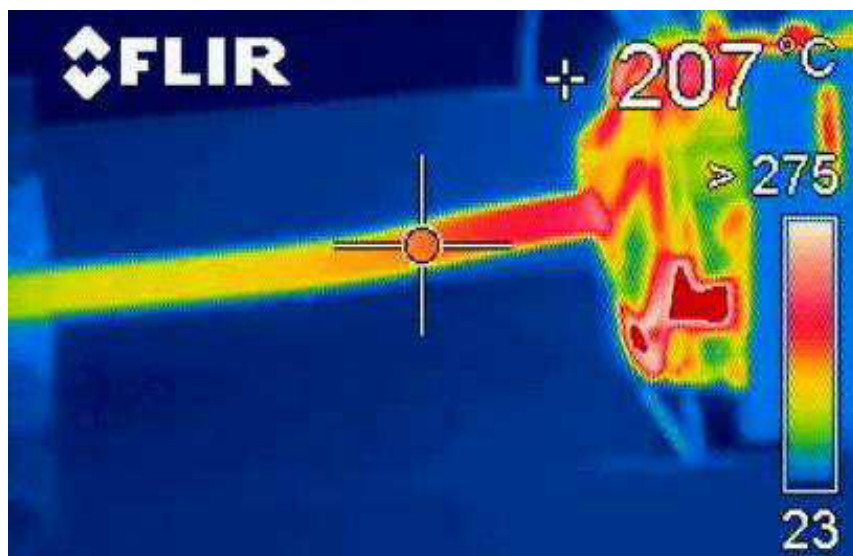
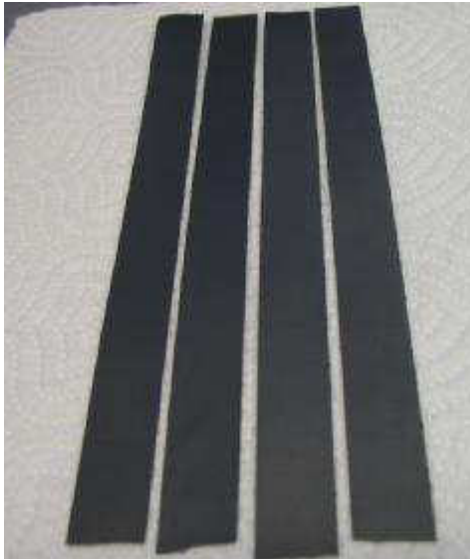


Abb. 4.15. Wärmebild eines Bands mit 50 Gew% G50-Graphit
an und hinter der Schlitzdüse

4.4 Presse: Dünne Folien

Mit den extrudierten Bändern wurden auch Pressversuche angestellt, um zu prüfen, ob es möglich ist, noch dünnere Folien herzustellen, die mit Extrusion nicht realisiert werden können. Verwendet wurde eine Laborplattenpresse Collin 300P (Abb. 4.16) mit einer Presskraft von 300 kN (Collin). Unter den Bedingungen in Tab. 4.3 gelang es, mit dem 50 Gew%-Produkt eine 70 μm dünne Folie zu erzeugen (Abb. 4.17).

Abb. 4.16.
Collin® Labor-Plattenpresse
P 300



Tab. 4.3. Pressen eines G50-Bands mit $w_G = 50$ Gew% Graphit

Stufe	T ($^{\circ}\text{C}$)	P (bar)	t (min)
Vorheizen	280	5	15
Schmelze	280	35	35
Abkühlen	25	35	15

Abb. 4.17.
Pressfolie eines Bands
aus einem Compound
mit dem G5-Graphit
mit $w_G = 50$ Gew% Graphit,
70 μm dick



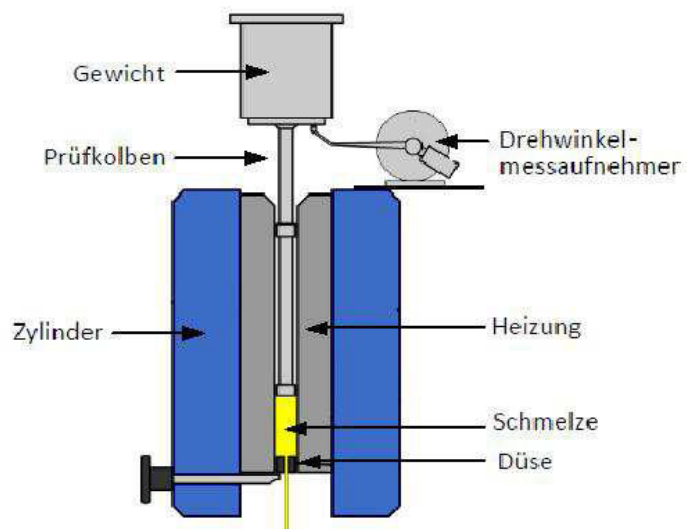
5 Rheologie

Die Compounds werden mit steigendem Füllergehalt zäher und entwickeln dabei scherverdünnendes Verhalten: Aufgrund der Orientierung des Polymeren, aber mehr noch wegen der Ausrichtung der Füllerpartikel in der Schmelze, sinkt die Viskosität mit der Scherrate um Größenordnungen. Im Fokus der rheologischen Untersuchungen sind daher vor allem die Scherraten und entsprechenden Frequenzen, die bei der Extrusion und beim Spritzguss vorherrschen. Daneben wird ebenfalls die Schmelze-Volumenfließrate betrachtet, welche vor allem in der Qualitätssicherung zur Bestimmung der Nullviskosität eingesetzt wird.

5.1 Schmelze-Volumenfließrate MVR

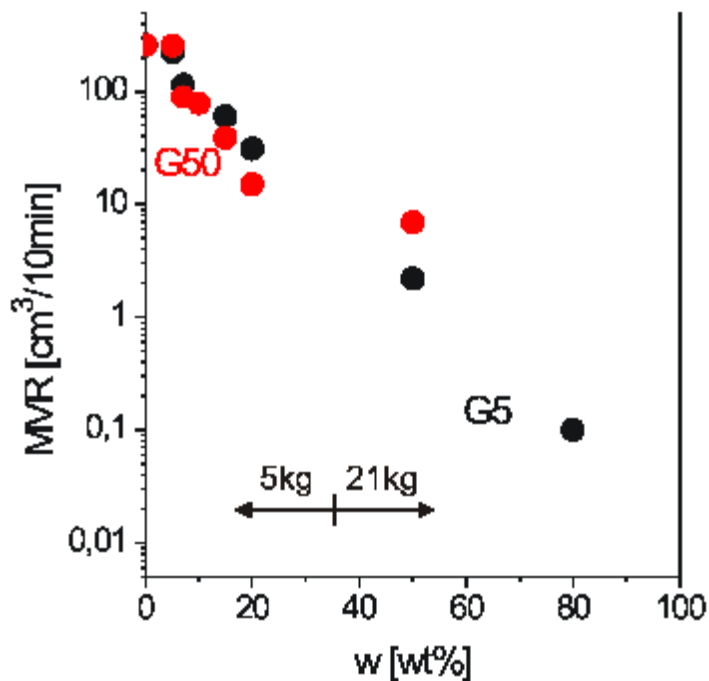
Die Schmelzevolumenfließrate MVR ist ein einfaches Maß der Viskosität von zähen Schmelzen. Der MVR ist ein Maß der inversen Viskosität bei geringer Scherrate (Nullviskosität). Das Messprinzip ist in Abb. 5.1 skizziert^[87]. Die Schmelze wird bei gegebener Temperatur unter Last mit einem Kolben durch eine Kapillare gepresst. Gemessen wird entweder die Zeit, die der Kolben für eine festgelegte Weglänge braucht, oder umgekehrt die Weglänge in einer festgelegten Zeit. Der MVR wird in $\text{cm}^3/10\text{min}$ angegeben. Verwendet wurde ein Schmelzindex-Messgerät MI-2 (Göttfert).

Abb. 5.1.
Prinzip der
Schmelzindexmessung



In Abb. 5.2 ist der MVR abhängig vom Graphitgehalt der Compounds aufgetragen. Die MVR-Daten in Abb. 5.2 beweisen, dass der Graphitgehalt loglinear viskositäts-erhöhend wirkt. Das Compound mit 50 Gew% ist zwei Größenordnungen zähflüssiger als PA6 selbst. Alle Compounds wurden 8 h bei 80 °C vorgetrocknet, dann wurde bei 250 °C gemessen.

Abb. 5.2.
Schmelzevolumen-
fließraten MVR
bei 5 kg oder 21 kg,
Düse L/D
= 8/2.1 mm/mm,
250 °C



5.2 Doppel-Kapillarrheometer

Die Kenntnis der scherratenabhängigen Viskosität von Polymerschmelzen ist für die Kunststoffverarbeitung essentiell. Die Scherraten variieren von 10^0 (Pressen) über 10^1 (Kalandrieren) und 10^2 (Extrusion) bis $10^4/s$ (Spritzguss). Die Viskosität wurde in einem Hochdruckkapillarrheometer Rosand RH7 (Malvern Instruments) bestimmt, das mit zwei Kolben arbeitet (Abb. 5.3). Die Schmelze wird unter Stempeldruck parallel durch eine Messdüse mit einer Kapillare gegebenen Längen/Durchmesser-Verhältnisses (L/D) und eine kapillarlose Nulldüse gepresst. Mit der Nulldüse werden Ein- und Auslaufteffekte korrigiert.

Anders als beim MVR kann mit dieser Methode die Scherraten- und auch die Schubspannungsabhängigkeit der Viskosität erfasst werden.

In Abb. 5.4 werden die bei 250 °C gemessenen Viskositäten von G5- und G50-Compounds mit verschiedenem Graphitgehalt als Funktion der Scherrate präsentiert. Die Kurven sinken bei hohen Scherraten, ein Effekt, der bei Polymerschmelzen als Scherverdünnung bekannt ist.

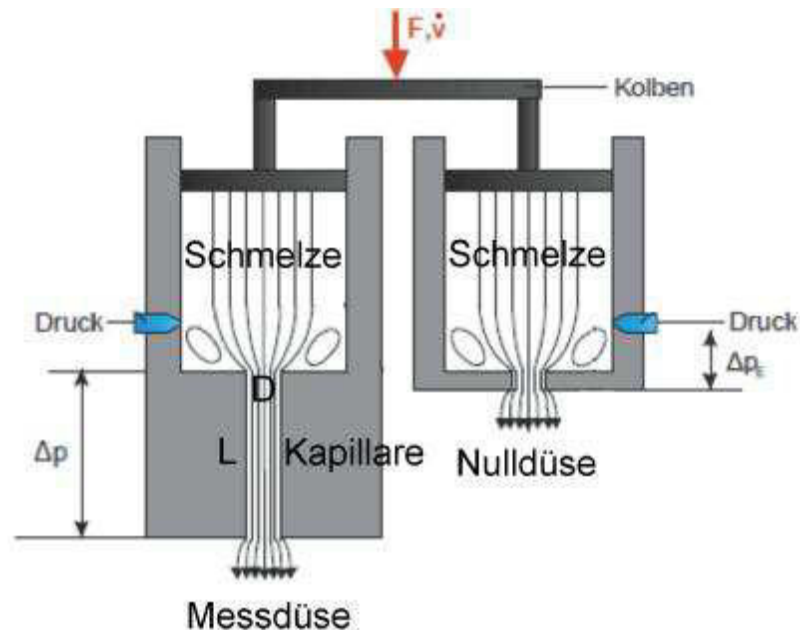


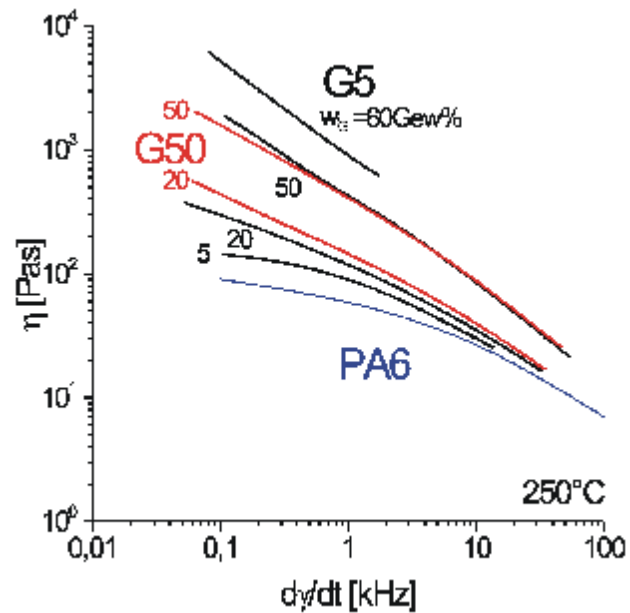
Abb. 5.3. Prinzip des Doppel-Kapillarrheometers

Gemessen wurde mit den Parametern in Tab. 5.1.

Tab. 5.1. Prüfparameter des Doppel-Kapillarrheometers

Prüfverfahren	nach ISO 11443
Trocknen	8 h, 80 °C
D/L [mm], Einlaufwinkel	12x0,7, 60° und 0,26x0,7, 60° (Nulldüse)
Prüftemperatur [°C]	250 °C
Vorheizzeit	9 min
Schergeschwindigkeit	50 - 30000 /s

Abb. 5.4. Viskosität
als Funktion des Anteils
von G5 und G50 in den
PA6-Graphit Compounds



Der Graphit erhöht die Viskosität loglinear um Größenordnungen, wie Abb. 5.5a für G5 zeigt. Der direkte Zusammenhang mit dem Extrusionsprozess wird in Abb. 5.5b deutlich, in dem das Drehmoment an den Schnecken aus Tab. 4.1 gezeigt wird.

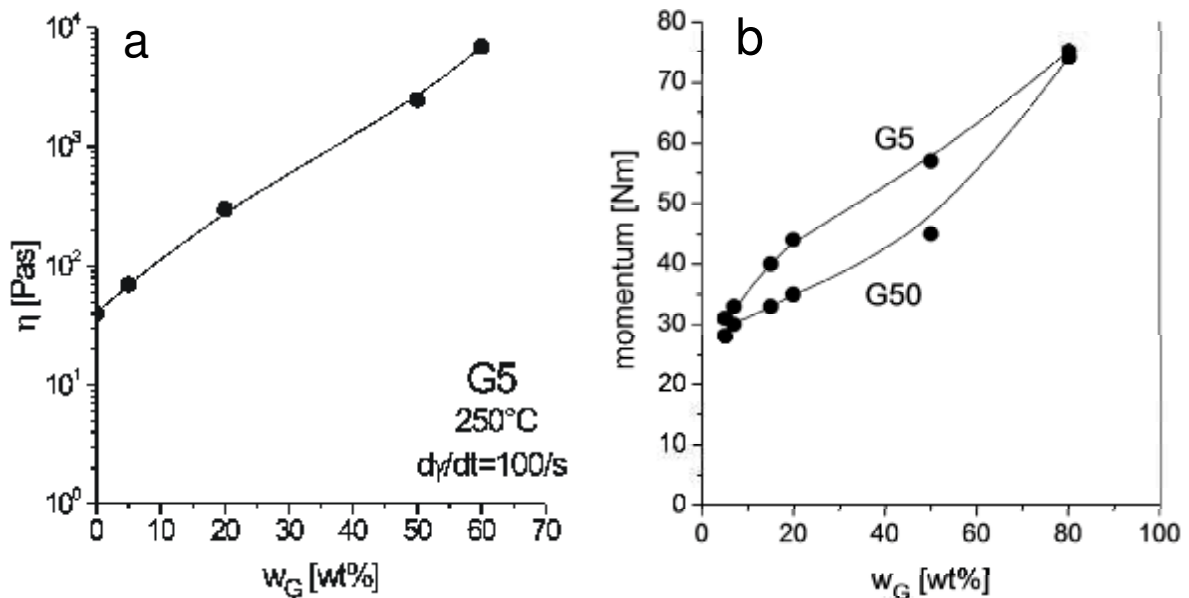
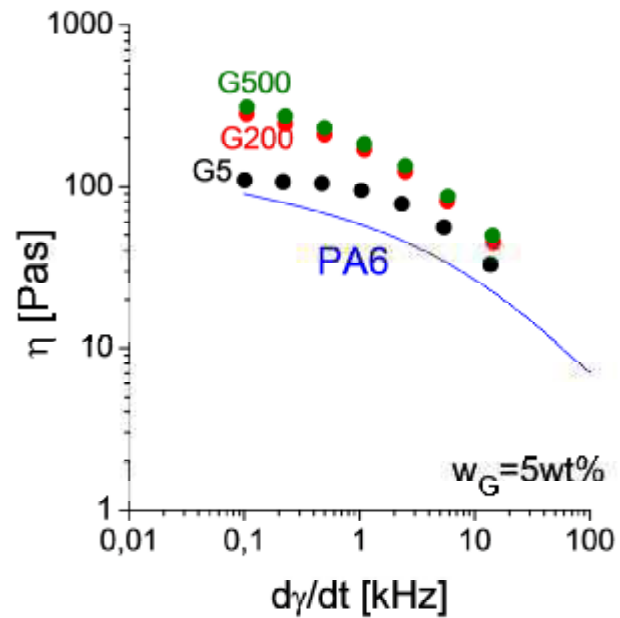


Abb. 5.5. Rheologie der G5-Compounds als Funktion des Graphitgehalts:
(a) Viskosität bei der Scherrate 100/s aus Abb. 5.4,
(b) Drehmoment im Extruder aus Tab. 4.1

Bei den Graphiten G5 und G50 ist in Abb. 5.4 noch kein signifikanter Größeneffekt zu beobachten. In Abb. 5.6 sieht man aber, dass die besonders groben Graphite G200 und G500 die Viskosität übermäßig erhöhen.

Abb. 5.6.
Einfluss der Graphitlamellen
auf die Viskosität



6 Spritzguss

Der Spritzguss gehört zu den am häufigsten angewendeten urformenden Fertigungsverfahren in der Kunststoff verarbeitenden Industrie. In Abb. 6.1 werden die wichtigsten Komponenten einer Spritzgießmaschine aufgeführt.

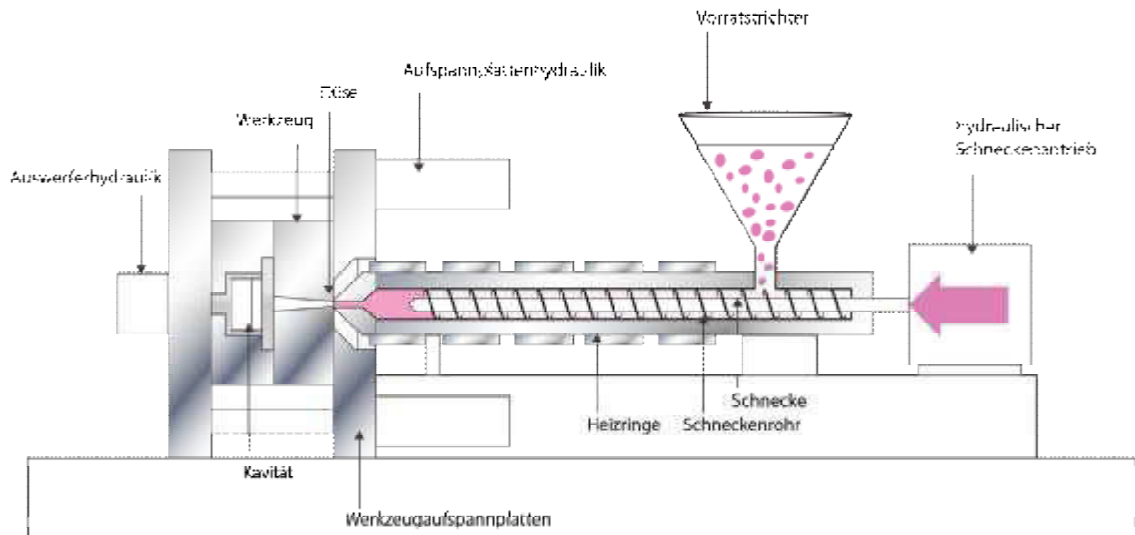


Abb. 6.1. Aufbau einer Spritzgießmaschine

In Abb. 6.2 ist der Ablauf eines Spritzgusszyklus skizziert. Zunächst wird das Compound aus dem Trichter eingezogen und in der Plastifizierschnecke aufgeschmolzen, so dass sich ein Massepolster vor der Schneckenspitze ausbildet, wodurch die Schnecke eine axiale Rückwärtsbewegung ausführt. Während dieser Phase ist das Rückströmventil geöffnet. Durch axialen Hub der Plastifizierschnecke wird das Rückströmventil geschlossen und die Formmasse in das geschlossene Werkzeug eingespritzt. Dort kühlt die Formmasse ab und erstarrt. Der dabei auftretende Schrumpf des Polymers wird durch eine geeignete Temperaturführung der Kavität sowie einem angelegten Nachdruck ausgeglichen.

Am Ende der Nachkühlphase wird das Werkzeug geöffnet, wobei der Formkörper durch Schieber im Werkzeug ausgeworfen wird. Gleichzeitig zur Abkühlphase und zur Entformung läuft erneut der Schritt der Plastifizierung und Förderung von Granulat ab, so dass ein neuer Zyklus beginnt. Insgesamt benötigt ein Zyklus

weinigere als 1 min, was typischen Zykluszeiten in der industriellen Serienproduktion entspricht. In Tab. 6.1 werden die Verfahrensschritte erläutert.

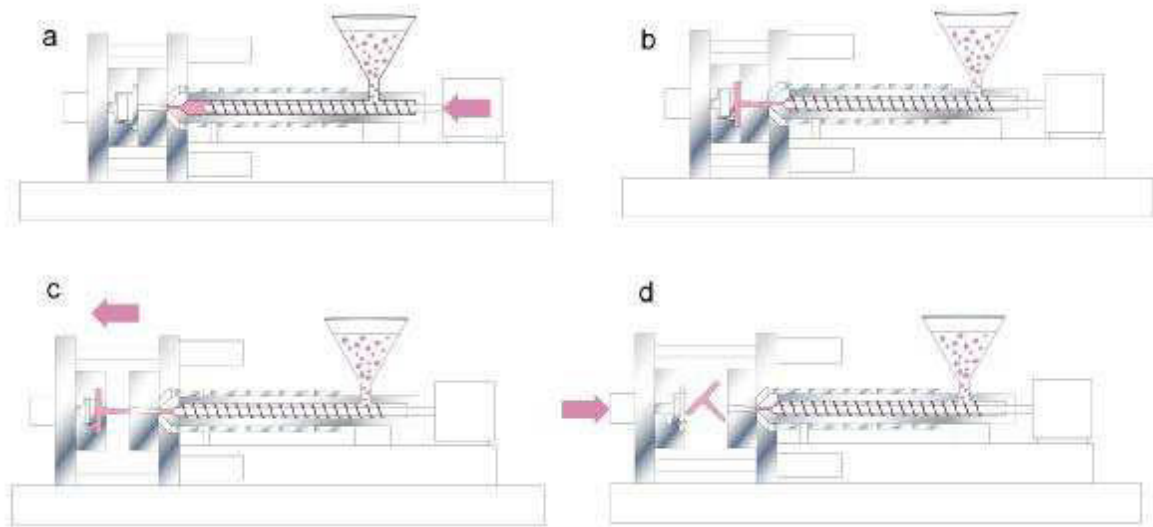


Abb. 6.2. Spritzguss: (a) Plastifizieren, (b) Schuss, (c) Öffnen, (d) Auswerfen

Die Optimierung der Spritzgussversuche erfolgt im engen Zusammenhang mit den Untersuchungen zum rheologischen Verhalten des gefüllten Compounds.

Die Spritzgussparameter müssen für diese Versuchsreihen exakt eingestellt werden, da sie eine große Abhängigkeit von der Fließfähigkeit des Matrixmaterials zeigen. Diese wiederum ist für gefüllte Compounds dominiert vom Füllgrad und dem Aspektverhältnis dieses Füllers.

Tab. 6.1. Einstellbare Prozessparameter einer Spritzgießmaschine^[38]

Prozessphase	Einstellbare Parameter
Plastifizieren	<ul style="list-style-type: none"> • Dosiervolumen [cm³ oder mm] • Drehzahl der Plastifizierschnecke [1/min oder mm/s] • Aufdosierdruck im Schneckenorraum [bar] • Temperaturen der Heizzonen des Spritzaggregats [°C]
Einspritzen	<ul style="list-style-type: none"> • Einspritzvolumenstrom [cm³/s oder mm/s] • maximaler Einspritzmassedruck [bar] • Anzahl der Einspritzstufen mit jeweiligem Volumenstrom, Massedruck und Schnecken-Übergangsposition zur nächsten Stufe [cm³ oder mm]
Nachdruck	<ul style="list-style-type: none"> • Umschaltpunkt von Einspritzung auf Nachdruck [cm³ oder mm] • Höhe des Nachdrucks [bar] • Anzahl der Nachdruckstufen, Druckhöhe und Dauer [s]
Kühlung	<ul style="list-style-type: none"> • Kühlzeitdauer [s]
Werkzeug öffnen	<ul style="list-style-type: none"> • Öffnungsgeschwindigkeit [mm/s] und maximaler Hydraulikdruck [kN oder bar] • Anzahl der Bewegungsstufen mit jeweiliger Geschwindigkeit, Hydraulikdruck und Übergangsposition zur nächsten Stufe • Öffnungsweglänge [mm]
Artikel entformen	<ul style="list-style-type: none"> • Start der Auswerferbewegung durch Werkzeugposition [mm] oder bestimmten Zeitpunkt [s] • Ausfahrgeschwindigkeit der Stifte [mm/s] und maximale Auswurfkraft auf die Stifte [N] • maximaler Ausfahrweg der Stifte [mm] • Anzahl der Ausfahr-Bewegungsstufen mit jeweiliger Geschwindigkeit, Auswurfkraft und Übergangsposition zur nächsten Stufe • eventuell Nutzen der Rüttelfunktion, mehrfachen Vor- und Zurückfahren der Auswerferstifte in der ausgefahrenen Endlage mit Geschwindigkeits-, Weg- und Kraft-Eingabe • Einfahrgeschwindigkeit [mm/s] und Kraft während des Einfahrens der Stifte [N]
Werkzeug schließen	<ul style="list-style-type: none"> • Startereignis für Werkzeug-Schließbewegung (z.B. Schließen der Schutztür) • Schließgeschwindigkeit [mm/s] und max. Hydraulikdruck [kN oder bar] • Anzahl der Bewegungsstufen mit jeweiliger Geschwindigkeit, Hydraulikdruck und Übergangsposition zur nächsten Stufe

Die Scherraten ähneln beim Spritzguss in der Schnecke denen bei der Extrusion ($\cong 10^2 \text{ s}^{-1}$). Beim Schuss ins Formwerkzeug liegen sie aber viel höher ($\cong 10^4 \text{ s}^{-1}$). Die dynamische Viskosität sollte 100 Pas nicht überschreiten. Die hochgradig mit Graphit gefüllten Compounds dieser Dissertation kamen dieser Grenze nahe (Abb. 5.4) und überschritten sie sogar teilweise (Kap. 11).

Mit den PA6-Graphit-Compounds mit $w_G \leq 50$ Gew% Graphitgehalt aus dem Extruder wurden mit einer Spritzgießmaschine des Typs 2K-SG Klöckner-Ferromatik-Desma FX75 (Abb. 6.3) mit 30 mm Zylinderdurchmesser, 750 kN Schließkraft und einem $\varnothing=4$ mm Flachdüsenkopf in einem Werkzeug mit einem Formwerkzeug von $100 \times 100 \times 2$ mm³ Platten gespritzt (Abb. 6.4).



Abb. 6.3. Spritzgießmaschine 2K-SG Klöckner-Ferromatik-Desma FX75 mit Werkzeug



Abb. 6.4. Spritzgussplatten mit 20 Gew% G50-Graphit

Das besondere Merkmal dieser Compounds war ihre hohe Wärmeleitfähigkeit. Ihretwegen ließen sich die Compounds in der Schnecke besonders leicht plastifi-

zieren, und es ergab sich aber auch das ernste Problem, dass die Schmelze im Werkzeug zu schnell erstarrt. Der Düsenkopf wurde deshalb verkürzt (Abb. 6.5), um die Einspritzzeit zu minimieren. Zudem wurde das Formwerkzeug erwärmt.

*Abb. 6.5.
Verkürzter Düsenkopf*



Die Compounds wurden in einem Umlufttrockenschrank (Heraeus) 12 h bei 80 °C vorgetrocknet. Bis zu einem Graphitgehalt von 20 Gew% wurde die Schmelztemperatur auf 290 °C und bei höheren Graphitanteilen auf 300 °C eingestellt. Das Formwerkzeug wurde auf 110 °C erhitzt. Gespritzt wurde bei einer Zykluszeit von 48 s mit einer Einspritzgeschwindigkeit von 45 mm/s, mit der die Kavität in 2 s gefüllt wurde. Der Nachdruck wurde von 200 bar bei 5 Gew% Graphit über 350 bar bei 10-20 Gew% bis zu 800 bar bei 50 Gew% erhöht, bei einer Nachdruckzeit von 10 s. Entformt wurde nach einer Kühlzeit von 25 s. Bis 50 Gew% Graphitgehalt entstanden so glatte, homogene Platten (Abb. 6.4). Allerdings waren schon deutliche Verlaufsspuren zu erkennen (Abb. 6.6).

Die speziellen Probleme, die sich bei den höchstgefüllten Compounds ergaben, werden in Kap. 11 separat diskutiert.

*Abb. 6.6.
Spritzgussplatte mit G5-Graphit
mit 50 Gew% Graphitgehalt
mit Verlaufsspuren*

